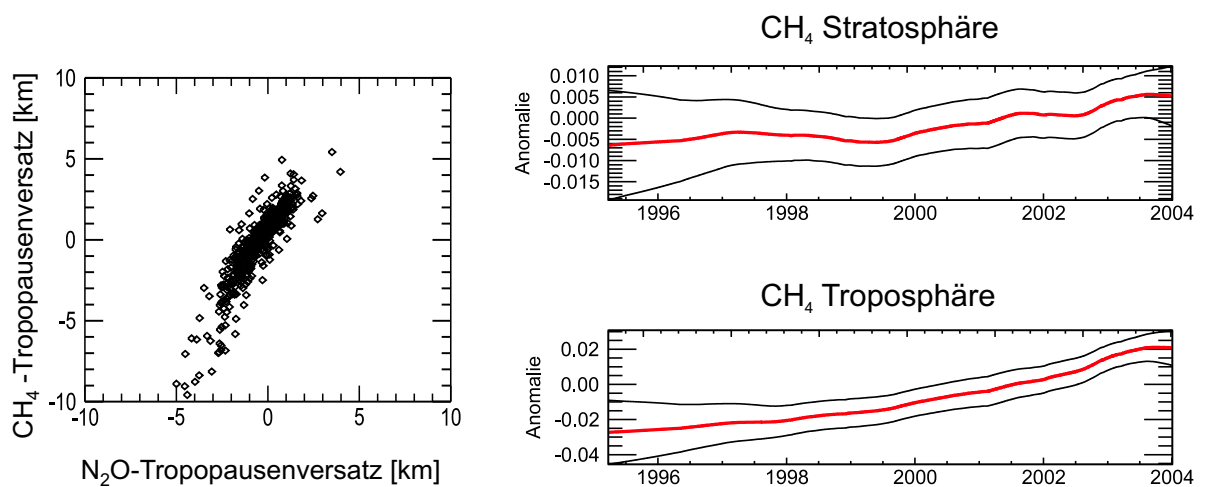


Wolfgang Stremme

Bestimmung höhenaufgelöster Trends der Spurengase O_3 , N_2O und CH_4 mit Hilfe der solaren Infrarotspektroskopie am Standort Zugspitze



Dissertation
Garmisch-Partenkirchen, 2006

Ausgeführt am IMK-IFU
Institut für atmosphärische Umweltforschung
Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Seiler
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. R. Hoppe

Tag der mündlichen Prüfung: 8.12.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Hinführung	6
2.1	Das Prinzip der FTIR-Spektrometrie	6
2.2	Das Entstehen solarer Absorptionsspektren	9
2.2.1	Die Schwingungs-Rotationsübergänge	10
2.2.2	Das Vorwärtsmodell	13
2.3	Die Rekonstruktion der Konzentrationsverteilungen aus solaren Spektren .	15
2.3.1	Die Methode der besten Schätzung	16
2.3.2	Die Charakterisierung des Ergebnisses	20
2.3.3	Die Information eines Retrievals	25
3	Weiterentwicklungen der Profil-Inversionstheorie für solare FTIR-Spektren	27
3.1	Das parameterisierte Invertieren	27
3.1.1	Die Motivation zur Parameterisierung	27
3.1.2	Die Modifikation des SFIT2-Algorithmus	29
3.1.3	Die Charakterisierung des Retrievals	30
3.1.4	Die Apriori-Information über die zeitliche Änderung	31
3.2	Die Auswirkung falscher Temperatur-Information	33
3.2.1	Die Bedeutung der Temperatur für die Absorption	34
3.2.2	Die Unsicherheit im Temperaturprofil	37
3.2.3	Die Auswirkung des Temperaturfehlers	39
3.2.4	Die Kompensation des Temperaturfehlers	42
3.3	Die Apriori-Kraft, ein Maß für Beeinflussung	44
3.3.1	Die Validierung des Vorwissens mittels der Apriori-Kraft	44
3.3.2	Die Apriori-Kraft als Indikator für Fehler im Vorwärtsmodell . . .	46
4	Höhenaufgelöste Trends von O₃, N₂O und CH₄ am Standort Zugspitze	48
4.1	Die O ₃ -Langzeitserie am Standort Zugspitze	49
4.1.1	Die Bedeutung von O ₃ für die Atmosphäre	49
4.1.2	Die O ₃ -Verteilung	49
4.1.3	Die zeitliche Entwicklung von O ₃	51
4.1.4	Die O ₃ -Messung mit solarer FTIR-Spektroskopie	52

4.1.5	Die Validierung mittels Ozonsonden vom Hohen Peißenberg	59
4.1.6	Die O ₃ -Zeitserie am Standort Zugspitze	64
4.1.7	Die Diskussion der O ₃ -Auswertung	69
4.2	Die N ₂ O-Langzeitserie am Standort Zugspitze	70
4.2.1	Die Bedeutung von N ₂ O für die Atmosphäre	72
4.2.2	Die N ₂ O-Messungen mit solarer FTIR-Spektroskopie	72
4.2.3	Die N ₂ O-Zeitserie über der Zugspitze	82
4.2.4	Die Korrelation der N ₂ O-Tropopause mit der HF-Tropopause	82
4.2.5	Die Diskussion der Ergebnisse der N ₂ O-Auswertung	84
4.3	Die Langzeitentwicklung der Methankonzentration über der Zugspitze	85
4.3.1	Die Bedeutung von Methan	85
4.3.2	Die Konzentrationsverteilung und Zeitentwicklung von Methan	86
4.3.3	Das Methan-Retrieval am Standort Zugspitze	88
4.3.4	Der Vergleich von Retrievalstrategien	90
4.3.5	Die Optimierung der Information des Methan-Retrievals	93
4.3.6	Die Methan-Zeitentwicklung in Troposphäre und Stratosphäre	99
4.3.7	Die Diskussion der Ergebnisse	102
5	Die Bestimmung der N₂O-Trendverteilung über Europa	104
5.1	Der N ₂ O-Trend in Europa, bestimmt durch das UFTIR-Netzwerk	104
5.1.1	Das UFTIR-Netzwerk	105
5.1.2	Die UFTIR-Retrievalstrategie	105
5.1.3	Die höhen aufgelösten Trends einzelner Zeitserien	106
5.1.4	Das kombinierte Trendretrieval des UFTIR-Netzwerkes	108
5.2	Die Sensitivität des UFTIR-Netzwerks	114
5.3	Die Apriori-Kräfte der einzelnen Retrievalstrategien	116
6	Satellitenvalidierung durch solare FTIR-Spektrometrie am Standort Zugspitze	123
6.1	Die Validierung der ENVISAT/SCIAMACHY CH ₄ -Gesamtsäule	123
6.1.1	Die Satellitenmessungen der CH ₄ -Gesamtsäule	124
6.1.2	Das XCH ₄ , gemessen von SCIAMACHY	124
6.1.3	Die CH ₄ -Gesamtsäule, retriervt am Standort Zugspitze	126
6.1.4	Die Ergebnisse der Validierung	128
6.2	Die Bestimmung von stratosphärischem und troposphärischem NO ₂	130
6.2.1	Die Bedeutung von NO ₂ in der Atmosphäre	131
6.2.2	Das NO ₂ -Säulen-Retrieval an der Zugspitze	132
6.2.3	Das Konzept der virtuellen Koinzidenz	133
6.2.4	Die Bestimmung der NO ₂ -Säule mit SCIAMACHY	135
6.2.5	Die Validierung der NO ₂ -Säule	137
6.2.6	Das kombinierte Retrieval	138
6.2.7	Die Diskussion der Ergebnisse	145
7	Zusammenfassung und Ausblick	147

Kapitel 1

Einleitung

Unser Klima wird von fünf Bestandteilen der Erde bestimmt [ICCP01]: Böden, Kryosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und die Atmosphäre. Zeichen einer Klimaänderung sind in der Atmosphäre am stärksten zu beobachten. Sie besteht aus Stickstoff (78%), Sauerstoff (21%), Argon (0.93%), Wasserdampf (bis zu 3%), CO₂ (0.03%), Ne, He, Methan (1.5E – 4%), Ozon, Lachgas (N₂O) und vielen anderen Spurengasen wie FCKW's und NO₂. Die einzelnen Bestandteile haben unterschiedliche Bedeutungen. Für die Entstehung von Leben mussten viele Randbedingungen erfüllt sein. Zwei wichtige Bedingungen sind der Schutz vor der schädlichen UV-Strahlung und eine lebensfreundliche Temperatur. Die Atmosphäre regelt beides. Die UV-Strahlung wird von Ozon in der Stratosphäre fast vollständig absorbiert. Die Atmosphäre absorbiert auch Strahlung im Infraroten, was zum Treibhauseffekt führt. Die Energie, die durch die Sonnenstrahlen auf die Erde gelangt, wird in Form von Wärmestrahlung wieder abgegeben. Ein Teil der Strahlung wird in der Atmosphäre absorbiert, ohne den die Erde deutlich kälter wäre. In erster Linie sorgt der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre [Graßel et al., 2005] dafür, dass sich das Strahlungsgleichgewicht der Erde nahe der jetzigen Temperatur eingestellt hat. Seit der Industrialisierung kommt zu diesem natürlichen Treibhauseffekt der anthropogene Treibhauseffekt hinzu. Dieser beruht hauptsächlich auf der Zunahme der CO₂-Konzentration aber auch auf der Zunahme von CH₄, N₂O und troposphärischem O₃. Der Beitrag eines Moleküls zur Klimaerwärmung ergibt sich daraus, wie viel Strahlung noch in dem Wellenlängenbereich absorbiert werden kann, in dem das Molekül absorbiert, wie stark es absorbiert und wie lange es in der Atmosphäre verweilt. Hieraus kann man den „Strahlungsantrieb“ abschätzen, der die Erde aus ihrem jetzigen Gleichgewicht bringt und die verschiedenen Ursachen bewerten.

Ein anderes Umweltproblem besteht darin, dass geringe Konzentrationen bestimmter Spurengase wie z.B. Chloride und NO_x durch katalytische Reaktionen die stratosphärische Ozonschicht zerstören [Crutzen, 1979], [Rowland und Molina, 1975]. Daher hat die Emission von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen weitreichende Folgen für die Atmosphäre. Mit dem Montreal-Protokoll wurden zum ersten Mal internationale Maßnahmen ergriffen, um die Änderungen, die der Mensch verursacht, zu kontrollieren. Mit dem Verbot von FCKW's konnte ein noch größerer Schaden verhindert werden und ein Rückgang in den Chlor-Reservoirgasen wurde beobachtet [Rinsland et al., 2003]. Die Geschichte der Ozon-

Problematik zeigt, wie durch den Menschen die Umwelt verändert, das Problem erkannt und politisch reagiert wurde. Mittlerweile gibt es Hinweise, dass sich die Ozonschicht teilweise regeneriert. Die Bemühungen, der Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht entgegen zu wirken, lohnen sich. Von einer Entwarnung ist man noch weit entfernt, da die Klimaerwärmung durch den Treibhauseffekt zusätzlich eine Abnahme der stratosphärischen Ozonschicht verursacht. Die Abkühlung der Stratosphäre, eine Folge des Treibhauseffekts, fördert die Bildung polarer stratosphärischer Wolken, welche eine Senke für Ozon darstellen. Andererseits steuert die Ozonkonzentration die UV-Strahlungsstärke und hat so und auch mittels chemischer Reaktionen Einfluss auf die Konzentration anderer Treibhausgase.

Die Verkettung der Konzentrationen verschiedener Spurengase, aber auch die Änderungen in den Quellen und Senken einzelner Spurengase und nicht zuletzt die Änderungen in dem horizontalen und vertikalen Transport von Luftpaketen wirken sich unterschiedlich auf die Zusammensetzung der Atmosphäre aus. Unterschiedliche Messverfahren eignen sich zur Untersuchung von unterschiedlichen Aspekten, wie Langzeitentwicklung, horizontale und vertikale Konzentrationsverteilung von Spurengasen und Änderungen in ihnen. Mittels der Analyse von Eisbohrkernen können über die troposphärische Konzentration bestimmter Spurengase Aussagen gemacht werden, wie diese vor mehreren tausend Jahren war und auf welcher Zeitskala natürliche Veränderungen abliefen. Bekannt aus solchen Messreihen ist z.B. die erhebliche Erhöhung der Konzentration der Treibhausgase CO_2 , CH_4 und N_2O gegenüber dem Jahr 1750. Zusätzlich zeigen sie, dass die Zunahme der Konzentrationen mit Einsatz der Industrialisierung eine noch nie da gewesene Geschwindigkeit aufweist. Seit längerem wird die bodennahe Atmosphäre von Insitumessstationen überwacht. Die einzelnen Messstationen bilden ein Netzwerk und sorgen so für gegenseitige Qualitätskontrolle der Messungen [GAW]. Die ortsgebundenen Messstationen liefern Information über die Trends von Konzentrationen, Jahresgänge und Einzelereignisse. Für die Strahlungsbilanz und die Bedeutung eines Spurengases für die Atmosphäre ist die vertikale Verteilung entscheidend. Insitumessungen mittels Ballons und Flugzeugen liefern vereinzelte Profile von Gaskonzentrationen. Dies reicht nicht aus, um fundierte Aussagen über die Variabilität und den Trend in der vertikalen Konzentrationsverteilung notwendig. Bodengestützte Fernerkundung kann genau diese fehlende Information liefern. Einige Stationen, an denen solche Messverfahren durchgeführt werden, haben sich zusammengeschlossen. Das Netzwerk „Network of detection of Atmospheric Composition Change“ (NDACC) hat sich zur Aufgabe gemacht, die Atmosphäre auch in größerer Höhe zu überwachen und einen Qualitätsstandard der einzelnen Messstationen sicher zu stellen. Die Zugspitze ist ein Hauptstandort dieses Netzwerkes. Hier werden seit 1995 solare Infrarot-Absorptionsspektren gemessen. Da die Zeitreihen Datengrundlage für politische Entscheidungen sein sollen, müssen Hauptstandorte einen besonderen Qualitätsstandard erfüllen. Für die Richtigkeit der Information über ein Spurengas ist nicht nur die Qualität der gemessenen Spektren entscheidend, sondern die korrekte Rekonstruktion der Gaskonzentrationsverteilung aus dem Spektrum ist genauso wichtig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich genau mit diesem Schritt.

In Kapitel 4.1 wird mittels der solaren Infrarotspektrometrie die Zeitentwicklung in der vertikalen Verteilung von Ozon untersucht und zur Validierung mit den Ergebnissen der

Ozonsonden am Hohen Peißenberg verglichen. Die technisch schwierigere Untersuchung der vertikalen Verteilung des Gases N_2O ist in Kapitel 4.2 zu finden. In Kapitel 4.3 wird eine Abschätzung der Zeitentwicklung der Konzentration von CH_4 in der Troposphäre und vermutlich erstmalig auch der Stratosphäre gegeben.

Neben der Messung von Zeitreihen an festen Orten sind flächendeckende Messungen nötig um lokale Quellen aufzuspüren. Genau diese Aufgabe haben Satellitenmissionen übernommen. Bodengestützte solare Infrarotspektrometrie eignet sich hervorragend zur Validierung von Ergebnissen aus Fernerkundung von Satelliten. In dieser Arbeit wird in Kapitel 6.1 die Validierung der Gesamtsäule Methan und in Kapitel 6.2 der NO_2 -Säule behandelt. Beide Produkte, aus den vom Instrument SCIAMACHY auf dem Satellit ENVISAT gemessenen Spektren, wurden von der Uni Bremen erstellt.

Zusätzlich wird im Kapitel 6.2 mittels einer Kombination von bodengestützter FTIR-Messung und Satelliten-Messung eine Größe, die troposphärische NO_2 -Säule bestimmt, die jedem einzelnen Messsystem für sich genommen unzugänglich ist [Sussmann et al., 2005b]. Die Methode, durch Kombination verschiedener Messverfahren eine verbesserte Höhenauflösung zu erhalten, findet in dieser Arbeit mehrere Anwendungen. Alle Messverfahren liefern spezielle Informationen über die Konzentration eines Spurengases, wie z.B. die Konzentration am Boden oder die vertikale Säule des Gases. Bei Ergebnissen aus der Fernerkundung ist es oft sehr schwer festzulegen, welche Größe gemessen wird. Es ergibt sich daher ein erheblicher Synergie-Effekt bei einer korrekten Kombination von Ergebnissen verschiedener Messverfahren. Ähnlich werden in Kapitel 5 die Ergebnisse aller Stationen des Europeanetzwurkes UFTIR kombiniert, um eine vertikale Verteilung des Trends in der N_2O Konzentration ableiten zu können. Zusätzlich kann gezeigt werden, wie signifikant die abgeleiteten Parameter bestimmt werden können und woher die Information stammt. Es wird so auch festgestellt, wie relevant die einzelnen Messstationen für die abgeleiteten Parameter sind. In Kapitel 4.3 wird zum einen die in Kapitel 4.2 gewonnene Information über die Dynamik und zum anderen die Information über den bodennahen CH_4 -Trend benutzt, um die troposphärische und stratosphärische Teilsäule von CH_4 möglichst gut zu trennen.

An diesem Beispiel wird eine weitere wichtige Verbesserung im Rekonstruktionsverfahren deutlich. Erst durch die Beschreibung der N_2O -Verteilung mittels zweier Parameter mit anschaulicher Bedeutung, konnte in Kapitel 4.2 Information über die Dynamik der Atmosphäre abgeleitet werden. Die abgeleiteten Parameter entsprechen physikalisch unterschiedlichen Größen, wie zum Beispiel einer Höhe und einer Konzentration. Durch die Einführung solcher einfacher Modelle der Verteilungen von Spurengasen wird das Verwenden der Information über den vertikalen Versatz eines Luftpaketes ermöglicht. Die Auswertung der Zeitreihe von HF in Kapitel 4.2.4 demonstriert, wie Vorwissen über die Zeitskala verschiedener atmosphärischer Größen genutzt werden kann.

Um Retrievalstrategien zu vergleichen, wurde in Kapitel 3.3 die Apriori-Kraft eingeführt und in Kapitel 5.3 angewendet. Sie ermöglicht eine systematische Einflussnahme zu diagnostizieren und zu kompensieren.

Kapitel 2

Theoretische Hinführung

In diesem Kapitel sollen die physikalischen und mathematischen Voraussetzungen für das Verständnis der Arbeit dargestellt werden. Für die Analyse der gemessenen Infrarotspektren sind drei Aspekte wichtig: Wie wurden die Spektren aufgenommen? Wie können die Spektren simuliert werden? Wie leiten wir daraus die Information ab, die uns interessiert? Die folgenden Unterkapitel behandeln daher die Messung, das Vorwärtsmodell und die Invertierung.

2.1 Das Prinzip der FTIR-Spektrometrie

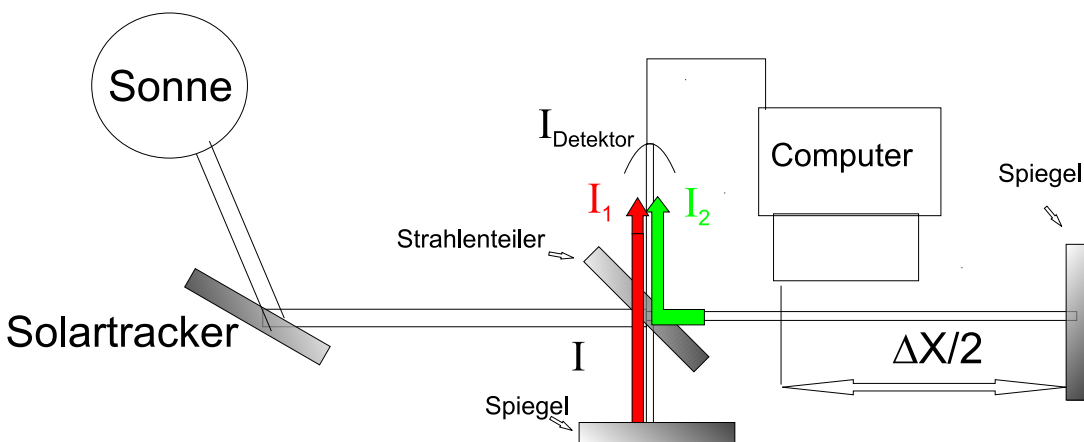


Abbildung 2.1: Das Prinzip eines Fouriertransformspektrometers

Die solaren Absorptionsspektren im Infraroten werden von einem Fouriertransformspektrometer (FTIR) aufgenommen. Das FTIR ist ein Michelson-Interferometer. In diesem wird das eingekoppelte Licht durch einen Strahlenteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt. Diese legen räumlich unterschiedliche Wege zurück. Beide Strahlenbündel werden letztendlich auf den gleichen Detektor gelenkt und interferieren dort. Die Intensität, die detektiert wird, hängt vom Unterschied Δx der Wege der Lichtstrahlen und von der Wellenzahl ν ab.

$$I_{\text{Detektor}}(\nu, \Delta x) = I_2(\nu) + I_1(\nu) + 2 \cdot \sqrt{I_1 I_2} \cdot \cos(2\pi \Delta x \nu) \quad (2.1)$$

Die gesamte Intensität, die der Detektor misst, ergibt sich somit über das Integral aller Wellenzahlen. Da es im Folgenden nur auf relative Änderungen in der Intensität ankommt, können wir ohne schädliche Konsequenz $I_1 = I_2 = I/4$ setzen.

$$I_{\text{Detektor}}(\Delta x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) \cos(2\pi \Delta x \nu) d\nu + \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) d\nu \quad (2.2)$$

$$= FT[I(\nu)](\Delta x) + I_{\text{konstant}} \quad (2.3)$$

Die Fouriertransformierte $FT[I(\nu)](\Delta x)$ des Spektrums ergibt die Intensität¹. Wird der Wegunterschied zwischen 0 und ∞ variiert und kontinuierlich das Detektorsignal gemessen, erhält man als Interferogramm, die komplette Funktion² $I(\Delta x) = FT[I(\nu)](\Delta x)$. Die Umkehrung ergibt das Spektrum.

$$I_0(\nu) = FT^{-1}[I(\Delta x)](\nu) \quad (2.4)$$

Da es immer eine Obergrenze OPD_{max} (Optical Path Difference) für die Wegdifferenz Δx gibt, steht für die Rücktransformation nur ein Teil des Interferogramms zur Verfügung. Dies kann durch eine Apparatfunktion $A(\Delta x)$ beschrieben werden, die im Idealfall eine Rechteck-Funktion ist.

$$A(\Delta x) = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta x \leq OPD_{\text{max}} \\ 0 & \text{für } \Delta x > OPD_{\text{max}} \end{cases} \quad (2.5)$$

Wie bei allen Messverfahren gibt es auch bei der Fourierspektroskopie Fehlerquellen. Diese sorgen dafür, dass die Apparatfunktion meistens von der in der Gl.2.5 abweicht. Ein Grund hierfür kann sein, dass für verschiedene Δx unterschiedlich viel Licht auf den Detektor fällt. Bei der Rücktransformation (Gl.2.4) wirkt sich dies auf das Spektrum aus. Wie sich das Spektrum verändert, wird durch das Faltungs-Theorem beschrieben.

$$\tilde{I}(\nu) = FT[A(\Delta x)I(\Delta x)](\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} ILS(\nu - \nu') I(\nu') d\nu' \quad (2.6)$$

Die instrumentelle Linienform ILS (Instrumental Line Shape) ist direkt durch die Apparatfunktion festgelegt.

$$ILS(\nu) = FT[A(\Delta x)](\nu) \quad (2.7)$$

¹ mit der formalen Definition von $I(\nu) \equiv I(-\nu)$ für negative Wellenzahlen gilt: $2 \int_0^\infty I(\nu) \cos(2\pi \Delta x \nu) d\nu = \int_0^\infty I(\nu) e^{i2\pi \Delta x \nu} + \int_0^\infty I(\nu) e^{-i2\pi \Delta x \nu} d\nu = \int_{-\infty}^\infty I(\nu) e^{i2\pi \Delta x \nu} d\nu$

² Aus Gl.2.2 folgt $I(\Delta x) = I(-\Delta x)$, daher ist nur das Interferogramm für $\Delta x > 0$ zu messen

Ist die Apparatfunktion z.B. eine ideale Rechteck-Funktion mit OPD_{max} (gl-2.5), wird eine scharfe Linie zu einer Sinus Kardinale.

$$ILS_{Boxcar}(v) = \frac{\sin(2\pi OPD_{max}v)}{v} \quad (2.8)$$

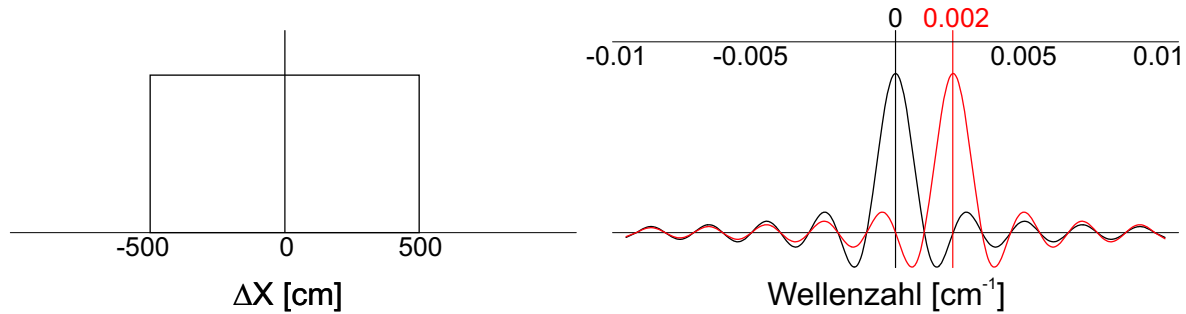


Abbildung 2.2: Links: eine ideale Rechteck-Apparatfunktion; rechts: FT. mit der linken Funktion eine Sinus Kardinale Funktion (schwarz), rot: wie schwarz nur um 0.002 cm^{-1} verschoben. (Das Instrument auf der Zugspitze ($OPD_{max} = 486 \text{ cm}$) kann scharfe Linien mit Abstand $\Delta v = 0.002 \text{ cm}^{-1}$ gut auflösen.)

Im Allgemeinen ist die Apparatfunktion nicht genau rechteckig. Durch einen fehlerhaft bestimmten Nullpunkt von Δx kann die ILS unsymmetrisch werden. Dieser Effekt wird als Phasenfehler bezeichnet. Wenn diese Eigenschaft des Instruments bekannt ist, kann sie bei allen weiteren Analyseschritten berücksichtigt werden. Der instrumentelle Einfluss im Spektrum ist besonders gut an scharfen Linien zu sehen. Für die Analyse stratosphärischer Spurengase (scharfe Linien) ist die Kenntnis der ILS wichtiger als für die Analyse troposphärischer Spurengase (breitere Linien). Zu den systematischen Fehlern im Spektrum kommt ein elektronisches Rauschen, das nichts mit dem Spektrum zu tun hat, hinzu. Genauere Beschreibungen der möglichen Fehlerquellen bei der Fouriertransform-Spektrometrie ist in [Bell, 1972] zu finden.

Die Stärke solch eines Spektrometers ist die hohe Genauigkeit und dennoch die Möglichkeit einen weiten Wellenzahlenbereich gleichzeitig zu messen. Bei realen Messungen müssen auch hier Kompromisse eingegangen werden. Bei einer Messung werden mehrere Scans (Aufnahme eines Interferogramms) durchgeführt. Die Interferogramme der einzelnen Scans werden gemittelt. Somit wird das Rauschen verringert. Um möglichst viele Scans innerhalb des Zeitfensters von wenigen Minuten zu erhalten, wird teilweise nicht die Maximale OPD des Spektrometers genutzt. Das Absorptionsspektrum der Sonne ändert sich mit dem Zenitwinkel. Ein integriertes Spektrum ist nur innerhalb eines kurzen Zeitintervalls repräsentativ für einen mittleren Zenitwinkel. Die Dauer zum Messen eines Spektrums auf der Zugspitze sollte nicht länger als eine halbe Stunde sein. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit zu einem Kompromiss zwischen hoher Auflösung und hohem Signal-Rausch-Verhältnis. Neben der individuellen OPD_{max} werden die Spektren mit unterschiedlicher Eingangsblenden-Apertur gemessen. Diese hat die Aufgabe, eine obere Grenze für die Divergenz des Lichtstrahls zu

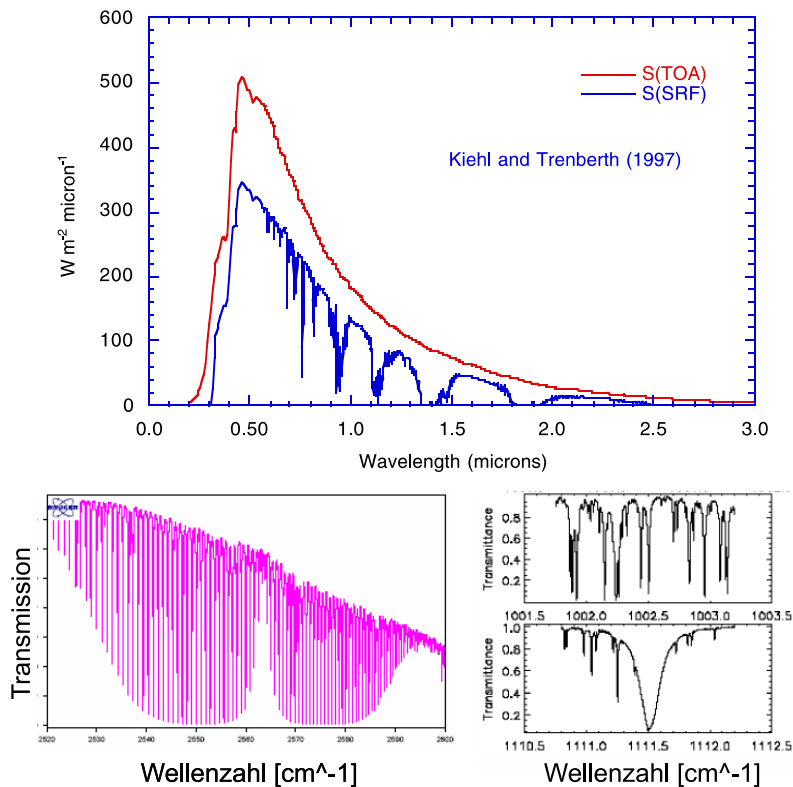


Abbildung 2.3: Solare Spektren auf der Erde. Oben: extraterrestrisches Spektrum (rot); solares Spektrum auf der Erde (blau) [Kiehl und Trenberth, 1997]. Unten: typische solare Spektren auf der Zugspitze: links: solares Spektrum einer N₂O-Schwingungsbande; rechts: oben: stratosphärische Ozonlinien; unten: troposphärische Wasserdampflinie

geben. Auch hier wird ein Kompromiss zwischen möglichst viel Intensität (große Apertur) und genau definiertem Wegunterschied Δx (kleine Apertur) gewählt.

Für verschiedene spektrale Bereiche und verschiedene Auswertungen sind unterschiedliche Einstellungen optimal. Die unterschiedlichen Apparatfunktionen, die sich daraus ergeben, werden für jedes Spektrum individuell berücksichtigt. Eine genauere Beschreibung des Spektrometers auf der Zugspitze ist in Referenz [Sussmann und Schäfer, 1997] und [Matthes, 1997] zu finden.

2.2 Das Entstehen solarer Absorptionsspektren

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Absorptionslinien in solaren Spektren entstehen. Das solare Absorptionsspektrum zeigt viele signifikante Strukturen in verschiedenen Größenordnungen Abb.2.3.

Das Licht entsteht auf und in der Sonne und geht durch die verschiedenen Schichten der Atmosphäre bis es detektiert wird. In der Atmosphäre entstehen hierbei signifikanten Ab-

sorptionslinien. Die Molekülphysik beschreibt bei welchen Wellenzahlen Absorption auftritt. Wie tief die Linien sind und welche Form sie haben, hängt davon ab, wieviele Moleküle in der Atmosphäre sind und unter welchen Bedingungen sie absorbieren.

Mathematisch beschreibt dies das Beer-Lambert-Gesetz.

$$I_{\text{Erde}}(\nu) = I_{\text{Sonne}}(\nu) e^{-\int_{\text{Erde}}^{\text{Sonne}} \sum \sigma_i(\nu, z) \cdot n_i(z) \cdot ds(z)} + \int_{\text{Erde}}^{\text{Sonne}} B(z) [\sum \sigma_i(\nu, z) \cdot n_i(z)] \cdot e^{-\int_{\text{Erde}}^{s(z)} \sum \sigma_i(\nu, z) \cdot n_i(z) \cdot ds'(z)} ds(z) \quad (2.9)$$

Hierbei bezeichnet der Index i ein spezifisches Molekül. $I_{\text{Erde}}(\nu)$ ist das Spektrum, wie es auf der Erde gemessen wird. $I_{\text{Sonne}}(\nu)$ ist das Spektrum außerhalb der Atmosphäre. $\sigma_i(\nu)$ ist der Absorptionsquerschnitt, der beschreibt, wie stark ein spezifisches Molekül bei einer bestimmten Wellenlänge und unter bestimmten Bedingungen absorbiert. $n_i(z)$ beschreibt die Dichte des Moleküls i in einer Höhe z und $ds(z)$ die Länge, die das Licht in einer Höhe z beim Durchlaufen einer vertikalen Schicht mit Dicke dz zurücklegt ($ds \approx \frac{dz}{\cos s_z}$, wobei s_z der Sonnenzenitwinkel ist). Der untere Term in Gleichung 2.9 beschreibt die Eigenemission der Moleküle in der Atmosphäre. Gegenüber der Sonnenintensität ist auch im Infraroten die Eigenemission der Atmosphäre zu vernachlässigen. Somit kann Gl.2.9 vereinfacht werden.

$$\ln\left(\frac{I_{\text{Sonne}}(\nu)}{I_{\text{Erde}}(\nu)}\right) = \int_{\text{Erde}}^{\text{Sonne}} \sum \sigma_i(\nu, z) n_i(z) ds(z) = \tau(\nu) \quad (2.10)$$

Hierbei definiert τ die optische Dichte. Um diese berechnen zu können, sind zwei Größen notwendig. Einerseits müssen die Absorptionsquerschnitte der Moleküle bekannt sein und andererseits muss man ein Modell der Atmosphäre haben, wie die Konzentrationen, der Druck und die Temperatur verteilt sind.

2.2.1 Die Schwingungs-Rotationsübergänge

Der Grund, warum Moleküle im Infraroten absorbieren, sind Schwingungs-Rotationsübergänge. Zwei- und mehratomige Moleküle können zu Schwingungen angeregt werden. Nach der Quantenmechanik sind die Energieniveaus, die die Schwingung des Moleküls beschreiben, diskret. Übergänge zwischen diesen diskreten Schwingungsenergien E_{vib} definieren die Mitte einer Bande.³ Die Anregung eines Schwingungsübergangs erfolgt in Form der Absorption eines Photons. Jedes Photon hat Spin 1. Auf Grund der Drehimpulserhaltung ändert sich der Drehimpuls $\hbar J$ des Moleküls um $1 \hbar$. Dies wird in der Spektroskopie durch die Auswahlregeln beschrieben. Δm ist die Projektion des Drehimpulses auf eine gewählte Richtung.

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad (2.11)$$

³Da es je nach Molekül verschiedene Schwingungsmoden gibt, werden die einzelnen Banden mit Indizes benannt. Ist bei einem Übergang der Ausgangszustand nicht der Grundzustand, wird dieser als „Hot Band“ bezeichnet.

Da in der Drehbewegung Rotationsenergie $E_{\text{rot}}(J)$ steckt, gilt für die Energie eines Übergangs:

$$h\nu = \underbrace{E_{\text{vib}}^{\text{oben}} - E_{\text{vib}}^{\text{unten}}}_{\text{Zentrum einer Bande}} + \underbrace{E_{\text{rot}}^{\text{oben}} - E_{\text{rot}}^{\text{unten}}}_{\text{Rotationsübergang}} \quad (2.12)$$

Nur näherungsweise gilt für die Rotationsenergie [Hollas, 1987]:

$$E_{\text{rot}}(J) = \frac{\hbar^2}{2\theta} J(J+1) \quad (2.13)$$

Hierbei ist θ der Trägheitstensor des Moleküls. Zusammen mit der Auswahlregel folgt für alle möglichen Übergänge.

$$\Delta E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{\theta} J \quad (2.14)$$

Die Energieübergänge, bei denen $\Delta J = +1$ ist, heißen P-Übergänge, die Übergänge mit $\Delta J = -1$ bilden den R-Zweig. Für mehratomige Moleküle gibt es auch die Möglichkeit $\Delta J = 0$. Diese Energieübergänge gehören zum Q-Zweig einer Bande. Aus Gleichung 2.14 ergeben sich äquidistante Abstände der Übergänge im P und Q Zweig. Dies zeigt auch die N_2O Bande bei 2500 cm^{-1} in Abb. 2.3.

Die Linientiefen der einzelnen Zustände in den Zweigen wird durch 2 Faktoren bestimmt: Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Schwingungsübergang, wenn der Grundzustand besetzt ist und die statistische Wahrscheinlichkeit, dass der Grundzustand besetzt ist. Der erste Teil wird durch das Übergangsmatrixelement beschrieben.

$$M = \langle \phi^{\text{oben}} | \mu | \phi^{\text{unten}} \rangle \quad (2.15)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist für verschiedene Drehimpuls-Quantenzahlen unterschiedlich.

$$P(E_{\text{unten}}(J)) = \frac{1}{Z} g(J) e^{-\frac{E_J}{kT}} \quad (2.16)$$

k ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und $g(J)$ beschreibt die Entartung des Zustandes J .

$$g(J) = 2J + 1 \quad (2.17)$$

Abbildung 2.3 (unten, links) zeigt den Anstieg mit J im Zentrum der Bande symmetrisch nach außen und das Abfallen für große J , wie es in Gl.2.16 beschrieben ist. Abbildung 2.3(rechts unten) zeigt, dass die Absorptionslinien nicht diskret, sondern verbreitert sind.

Auf Grund der termischen Bewegung sehen die Moleküle je nachdem, ob sie sich auf die Sonne zu bewegen oder von ihr weg, die Strahlung blau oder rot verschoben. Aus dem Dopplereffekt folgt somit eine gaussförmige Linienform f_T , mit der charakteristischen Breite α_D Abb.2.4(links).

$$f_T(\nu - \nu_0) \propto e^{-(\nu - \nu_0)^2 / \alpha_D^2} \quad \text{mit} \quad \alpha_D = \sqrt{\frac{2kT}{M}} \frac{\nu_0}{c} \quad (2.18)$$

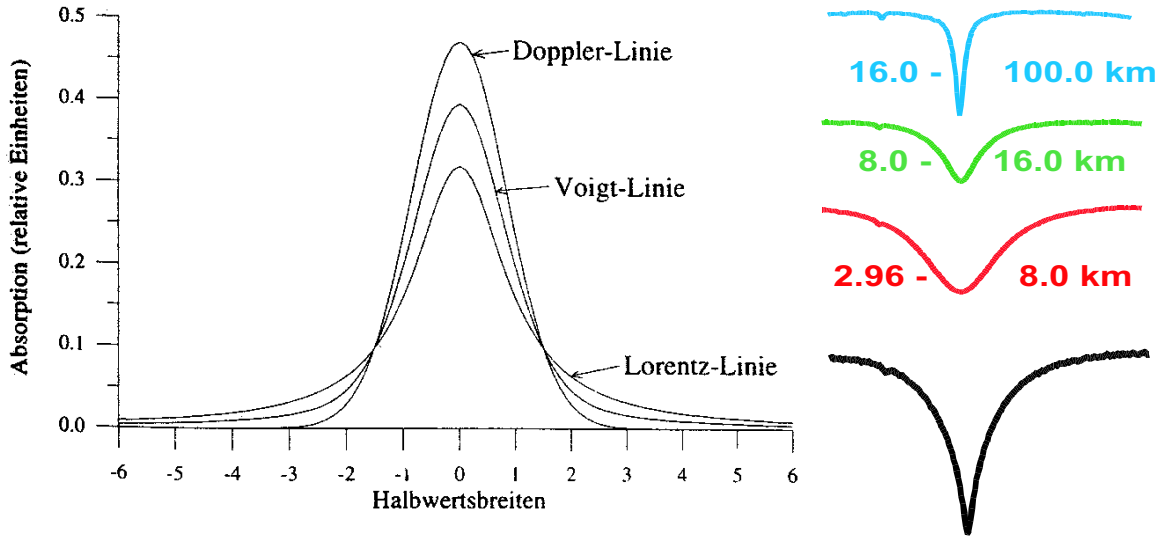


Abbildung 2.4: Links: Die Voigt-Form ergibt sich aus der Faltung einer Gauss- und einer Lorentzkurve [Reisinger, 1994]. Rechts: Unten eine N_2O Absorptionslinie. Rot, Grün, Blau jeweils die Form einer Linie, wenn nur in jeweils einem bestimmten Höhenbereich N_2O vorkommen würde.

Der Druck p bewirkt eine Verbreiterung, die eine Lorentzkurve f_p ergibt (Abb.2.4 links). Die Übergänge in einem Molekül sind laut Quantenmechanik diskret. Nach der Energie-Zeitunscharfe $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ gilt dieses nur für Zustände, die unendlich lange leben. Durch Stöße in der Luft ist die Lebenszeit des angeregten Zustands limitiert. Aus der Statistik über Stöße des Moleküls ergibt sich eine p - und T -Abhängigkeit für die charakteristische Breite α_L .

$$f_p(\nu - \nu_0) \propto \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad \text{mit} \quad \alpha_L = \alpha_L(P_0, T_0) \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (2.19)$$

Die aus Druck- und Temperaturverbreiterung resultierende Linienform f ergibt sich aus der Faltung einer Lorentzkurve mit einer Gaußkurve. Sie wird Voigt-Form genannt und kann dargestellt werden (Abb.2.4 links).

$$f(\nu - \nu_0) = \frac{\alpha_L}{\pi^{3/2} \alpha_D} \int_0^\infty \frac{e^{-(\nu - \nu')^2 / \alpha_D^2}}{(\nu' - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} d\nu' \quad (2.20)$$

Für troposphärische Spurengase ist die Druckverbreiterung dominant. Abbildung 2.5 zeigt am Beispiel einer N_2O -Linie die Druck- und Temperaturverbreiterung für jede Höhe. Nur durch die Druckverbreiterung ist bei der Profilinvertierung Höhenauflösung möglich.

Der Absorptionsquerschnitt σ ergibt sich somit aus der Linienform Gl.2.20 und der Linienstärke $S_{\nu_0}(T)$ bzw. der Besetzungswahrscheinlichkeit $P(E_{\text{unten}})$ Gl.2.16.

$$\begin{aligned} \sigma(\nu - \nu_0, T, p) &= S_{\nu_0}(T) \cdot f(\nu - \nu_0, T, p) \\ \sigma(\nu - \nu_0, T, p) &\propto P(E_{\text{unten}}, T) \cdot f(\nu - \nu_0, T, p) \end{aligned} \quad (2.21)$$

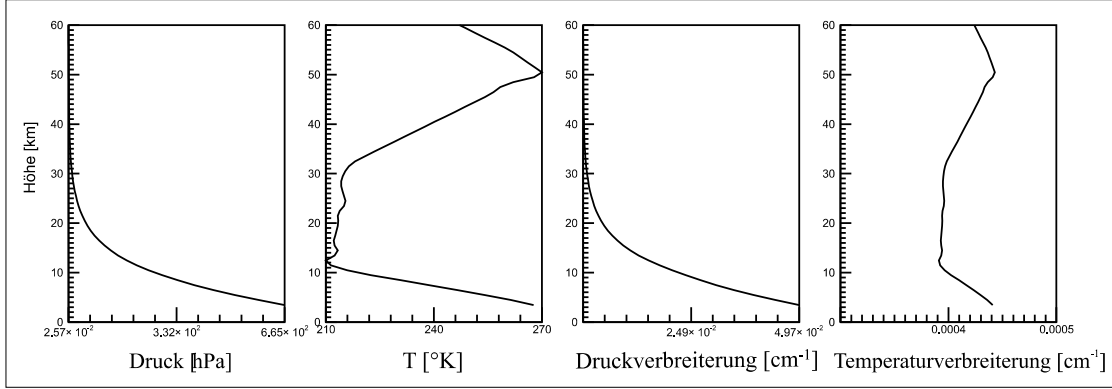


Abbildung 2.5: Von links nach rechts: Druckprofil, Temperaturprofil, Druckverbreiterung, Temperaturverbreiterung

Um den Absorptionsquerschnitt zu berechnen, wird in der Praxis eine Linienstärke und ein Druckverbreiterungskoeffizient sowie die Grundzustandsenergie aus der Liniendatenbank gelesen. Mit Kenntnis der Temperatur und des Drucks kann so $\sigma(v - v_0, T, p)$ bestimmt werden.⁴

2.2.2 Das Vorwärtsmodell

Das Vorwärtsmodell $\vec{F}(\vec{x})$, das in dem Retrievalcode SFIT2 und der Vorgängerversion SFIT benutzt wird, wurde von der NASA entwickelt und wird ständig verbessert [Rinsland et al., 1984] und [Rothman et al., 2003a]. Es beinhaltet die beschriebene Theorie und arbeitet mit Linien aus der Datenbank HITRAN [Rothman et al., 2003b] und [Rothman et al., 2005]. Als Input benötigt es eine Verteilung der Gaskonzentrationen $x(z)$ und ein vertikales Druck- $p(z)$ und Temperaturprofil $T(z)$ sowie den in der schiefen Säule einer Schicht zurückgelegten Weg $ds(z)$. Die höhenabhängigen Größen sind in der Praxis Vektoren \vec{x} , \vec{p} , \vec{T} . Jede Komponente von \vec{x} beschreibt ein Volumen-Mischungs-Verhältnis VMR, das repräsentativ für den Mittelwert einer Schicht ist. Um dies zu erreichen, wird jeweils eine Curtis-Godson-Mittelung (Gl.2.22) vorgenommen [Reisinger, 1994]. Das mittlere Volumen-Mischungs-Verhältnis ergibt sich bei einem bekannten Verlauf der Luftdichte $\rho(z)$ und $VMR(z)$ folgendermaßen:

$$\overline{VMR} = \frac{\int_{z_u}^{z_o} \rho(z) VMR(z) dz}{\int_{z_u}^{z_o} \rho(z) dz} \quad (2.22)$$

Druck und Temperatur werden durch tägliche Radiosondenaufstiege in München gemessen. Die schiefen Säulen werden mit dem Programm FASCODE bestimmt [Clough et al.,

⁴Der Vollständigkeit wegen wird noch erwähnt, dass Gl.2.21 nur näherungsweise die Molekülschwingungsübergänge beschreibt. Bekannt sind auch eine Druckverschiebung, temperaturabhängige Druckverbreiterung und Selbstverbreiterung durch Wechselwirkung durch Moleküle der selben Art.

1978] und [Smith et al., 1978]. Dieses Programm berechnet aus einem astronomischen Zenitwinkel den gekrümmten Lichtweg in der Atmosphäre. Für diesen und das vorgegebene Schichtenmodell werden die repräsentativen Größen für jede Schicht berechnet. Die Absorption bzw. optische Dichte Gl.2.10 kann so als Summe berechnet werden.

$$\tau(\nu) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Schichten}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Moleküle}}} \sigma_{ji}(\nu) \overline{VMR}_j \rho_j ds_j \quad (2.23)$$

Das Vorwärtsmodell $\vec{F}(\vec{x})$ von SFIT2 berechnet mit diesen Größen und der beschriebenen Physik (Gl.2.9) das simulierte Spektrum $\vec{y}_{\text{simuliert}}$. Hierbei wird auch die Apparatfunktion (Gl.2.6) berücksichtigt.

$$\vec{y}_{\text{simuliert}} = \vec{F}(\vec{x}) \quad (2.24)$$

Um das Problem des Strahlungstransfers gemäß Gl.2.23 zu diskretisieren, ist die Wahl eines Schichtenmodells nötig. Üblich sind Schichtenmodelle, deren Schichtdicken mit der Höhe zunehmen. Hier spielen bereits Überlegungen, wie man das Problem am besten invertieren kann, eine Rolle. Konsequenterweise ergibt sich hierbei für die Auswertung jedes Moleküls ein individuell gewähltes Schichtenmodell. Ein einheitliches Schichtenmodell für alle Moleküle ist somit immer ein Kompromiss. Die Aspekte der Invertierung können allerdings später noch berücksichtigt werden. Die Ansprüche, die wir daher an unser Schichtenmodell haben, sind Einfachheit und die Zahl der Schichten muss groß genug sein, um keinen unnötigen Fehler durch die Diskretisierung zu erzeugen. Unser Schichtenmodell hat 65 Schichten mit 1 km Dicke und eine Schicht für die restliche Atmosphäre bis 100 km, die allerdings in der Praxis für solare Infrarotspektrometrie keine Rolle spielt. Vorteil und Gefahr dieser einfachen Schichtdicke ist die Tatsache, dass die Größen „Moleküle pro Schicht“ und „Moleküldichte“ proportional werden.⁵ Für Vergleiche ist es notwendig, die physikalischen Größen wie z.B. die Konzentrationsverteilung unabhängig von ihrem Schichtenmodell darzustellen oder auf andere Schichtenmodelle zu übertragen. Für Größen, die mit der Curtis-Godson-Näherung gemittelt wurden, ist im Allgemeinen nicht der Wert in der Mitte einer Schicht der Mittelwert. Aber es ist klar, dass es eine repräsentative Höhe z_{layer} gibt, an dem der Wert der tatsächlichen Verteilung mit dem des Mittelwertes übereinstimmt. Für das VMR heißt dies:

$$VMR(z_{\text{layer}}) = \overline{VMR} \quad (2.25)$$

Genau diese Höhe wird als repräsentative Höhe einer Schicht gewählt. Da wir keine Information über den Verlauf von $VMR(z)$ innerhalb einer Schicht haben, gehen wir von einem linearen Verlauf aus. Diese Annahme hat in Gl.2.22 zur Folge, dass der repräsentative Wert dem Schwerpunkt der Schicht entspricht. Unter der Annahme eines exponentiellen Abfalls

⁵Dies ist sehr praktisch, da es noch zwei andere Darstellungen für eine vertikale Gaskonzentrationsverteilung, nämlich in Anomalie und VMR gibt. Eine Änderung in der Größe „Moleküle pro Schicht“ erzeugt in jeder Höhe eine ähnliche Änderung in der optischen Dichte. Die Größe „Moleküle pro Volumen“ ist eine physikalische Größe, deren Bedeutung unabhängig von einem Schichtenmodell ist. Nur im Fall äquidistanter Schichten sind beide proportional.

des Drucks und der Dichte mit einer Skalenhöhe $H_{8\text{km}}=8\text{ km}$ folgt für den Schwerpunkt einer Schicht mit Untergrenze z_u und Schichtdicke Δz :

$$z_{\text{layer}} = z_u + H_{8\text{km}} - \left(\frac{\Delta z}{e^{\Delta z/H_{8\text{km}}} - 1} \right) \quad (2.26)$$

Für dicke Schichten ($\Delta z \gg H_{8\text{km}}$) nähert sich der 3. Term dem Wert 0. Die eigentliche Schichtdicke wird unwichtig. Für dünne Schichten nähert sich die repräsentative Höhe der Mitte einer Schicht ($\Delta z \ll H_{8\text{km}}$)⁶. Für eine 1 km dicke Schicht liegt dieser Schwerpunkt bei 0.49 km über der unteren Schichtgrenze, bei der Dicke der Troposphäre 11.7 km - 2.96 km liegt der Schwerpunkt 3.6 km anstatt 4.4 km über der Zugspitze. Dem Wert eines säulengemittelten VMR von 2.96 km bis 100 km wird eine repräsentative Höhe von 11 km über NN zugeordnet, anstatt der Mitte von 51 km. Bei einem Vergleich von Säulen oder auch säulengemittelten VMR-Werten an verschiedenen Orten ist zu prüfen, ob die Größen überhaupt vergleichbar sind.

Mit dem Schichtenmodell, der Physik der Absorptionslinien und der Apparatfunktion kann für jeden geschätzten Zustand der Atmosphäre ein Spektrum simuliert werden.

2.3 Die Rekonstruktion der Konzentrationsverteilungen aus solaren Spektren

Dieses Kapitel behandelt den Schritt, aus dem Vergleich eines gemessenen und eines simulierten Spektrums, die relevanten Größen zu rekonstruieren. Dieses bezeichnen wir als *retrieven* und das Ergebnis nennen wir *Retrieval*. Wir wollen Gaskonzentrationen für jede Schicht aus solaren Infrarotspektren rekonstruieren. Dieses Problem ist mathematisch schlecht gestellt. Der Grund hierfür ist, dass viele Zustände das gemessene Spektrum ähnlich gut erklären. Die Unterschiede von Spektren, die für diese Zustände berechnet werden, sind geringer als das Rauschen.⁷ Unter einem Vergleich von einem gemessenen \vec{y}_{obs} und simulierten $\vec{F}(\vec{x}_{\text{ret}})$ -Spektrum verstehen wir mathematisch folgenden Ausdruck.

$$\text{Kosten}_{\text{least square}} = (\vec{y}_{\text{obs}} - \vec{F}(\vec{x}_{\text{ret}}))^T S_e^{-1} (\vec{y}_{\text{obs}} - \vec{F}(\vec{x}_{\text{ret}})) \quad (2.27)$$

Gleichung 2.27 definiert eine Kostenfunktion (auch Straffunktion genannt). Hierbei bezeichnet \vec{x}_{ret} den Zustand, um den das Spektrum simuliert wurde, und S_e^{-1} gibt an, wie jeweils quadratische Abweichungen an den jeweiligen spektralen Punkten zu der Kostenfunktion beitragen. Der Zustand \vec{x}_{ret} , der den Ausdruck in Gleichung 2.27 minimiert, ist zunächst nicht der, den wir suchen. Drei verschiedene Ansätze helfen, den wahrscheinlichsten Zustand \vec{x}_{ret} zu ermitteln.

1. Parameterisierung

⁶Man kann dies sehen, wenn man den Nenner für kleine $\Delta z/H_{8\text{km}}$ bis zum 2. Term entwickelt. $e^{\Delta z/H_{8\text{km}}} - 1 \approx \Delta z/H_{8\text{km}} + 1/2 \cdot (\Delta z/H_{8\text{km}})^2$ hieraus folgt $z_{\text{layer}} \approx z_u + \frac{\Delta z}{2} \cdot \frac{1}{1+0.5\Delta z/H_{8\text{km}}}$

⁷Entscheidend sind eigentlich die zufälligen Fehler in Vorwärtsmodellparametern wie bei der Temperatur in Kap. 3.2 nicht das weisse Rauschen im gemessenen Spektrum.

2. Regularisierung
3. Apriori-Information

Im Fall eines Profilretrievals ist die einfachste und gröbste Parameterisierung, einen Skalierparameter für alle Höhen gleichzusetzen. In dieser Form werden Gesamtsäulenretrievals durchgeführt. Hierbei wird nur eine Größe retrieved, auch wenn mehr Information im Spektrum enthalten ist. Die Methode der Regularisierung [Tikhonov, 1963] sucht einen Zustand \vec{x}_{ret} , der nicht nur das gemessene Spektrum möglichst gut simuliert, sondern noch eine Zusatzbedingung erfüllt.

$$Kosten_R = (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret}))^T S_e^{-1} (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret})) + \underbrace{(\vec{x}_{ret} - \vec{x}_a)^T R (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_a)}_{\text{Regularisierungsterm}} \quad (2.28)$$

Der gesuchte Zustand der Atmosphäre minimiert die Kostenfunktion. Die Anforderung an diesen Zustand wird im Regularisierungsterm definiert. Häufig wird eine L_1 -Regularisierung verwendet.

$$R = \alpha L_1^T L_1 \quad (2.29)$$

Hierbei ist L_1 der Differenzenoperator.

$$L_1 = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

Diese Regularisierung sorgt dafür, dass die 1. Ableitung des Profils \vec{x}_{ret} nicht zu stark von der des Aprioriprofils abweicht und glättet so \vec{x}_{ret} . Der Parameter α legt die Stärke der Regularisierung fest.

Die Methode, die Zusatzinformationen verwendet, wurde von Rodgers [1976] entwickelt und ist als Theorie der besten Schätzung (OE) (Optimal Estimation Theory) bekannt. Mathematisch wird hier auch eine Kostenfunktion minimiert.

$$Kosten_{OE} = (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret}))^T S_e^{-1} (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret})) + \underbrace{(\vec{x}_{ret} - \vec{x}_a)^T S_a^{-1} (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_a)}_{\text{Apriori-Wissen}} \quad (2.31)$$

Der Unterschied zu Gl.2.28 liegt in der Bedeutung des Regularisierungsterms. Streng genommen gibt es in der OE-Theorie nicht wie bei einer Tikhonov-Regularisierung in Gl.2.29 einen Parameter, der empirisch angepasst werden darf, sondern alle Bestandteile der Kostenfunktion in Gl.2.31 sind vorgegeben, enthalten also Apriori-Informationen.

2.3.1 Die Methode der besten Schätzung

Die OE-Theorie versucht alle Informationen als Wahrscheinlichkeitsverteilungen darzustellen. Ohne eine Messung gemacht zu haben, ist die Wahrscheinlichkeit für den Zustand \vec{x}_{true}

(N Schichten) der Atmosphäre durch die bekannte Klimatologie näherungsweise als Normalverteilung gegeben.

$$P(\vec{x}_{true}|\vec{x}_{apriori}, S_a) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi)^N \text{Det}(S_a)}} e^{-\frac{1}{2}(\vec{x}_{true}-\vec{x}_a)^T S_a^{-1}(\vec{x}_{true}-\vec{x}_a)} \quad (2.32)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Messung \vec{y}_{obs} (M spektrale Punkte), wenn die Atmosphäre in einem Zustand \vec{x}_{true} ist, wird auch als Normalverteilung genähert.

$$P(\vec{y}_{obs}|\vec{x}_{true}) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi)^M \text{Det}(S_e)}} e^{-\frac{1}{2}(\vec{y}_{obs}-\vec{F}(\vec{x}_{true}))^T S_e^{-1}(\vec{y}_{obs}-\vec{F}(\vec{x}_{true}))} \quad (2.33)$$

Aus dem Bayes-Theorem folgt.

$$P_{OE} = P(\vec{x}_{true}|\vec{y}_{obs}, \vec{x}_{apriori}, S_a) = \frac{P(\vec{y}_{obs}|\vec{x}_{true})P(\vec{x}_{true}|\vec{x}_{apriori}, S_a)}{P(\vec{y}_{obs})} \quad (2.34)$$

Um aus dem Ausdruck den wahrscheinlichsten Zustand für \vec{x}_{true} zu erhalten, wird Gl.2.34 nach \vec{x}_{true} differenziert und 0 gesetzt.

$$P_{OE} \cdot \nabla_{\vec{x}_{true}} [(\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{true}))^T S_e^{-1}(\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{true})) + (\vec{x}_{true} - \vec{x}_a)^T S_a^{-1}(\vec{x}_{true} - \vec{x}_a)] = 0 \quad (2.35)$$

Das Ergebnis entspricht Gl.2.31. Analog zu Gleichung 2.34 gibt es auch Apriori-Informationen z.B. nur über die 1. Ableitung. Diese führt dann zu Gleichung 2.28. Der prinzipielle Unterschied in der Matrix R gegenüber S_a^{-1} ist, dass sie nicht invertierbar sein muss. Wenn R wie in Gleichung 2.29 aus einem L_1 -Differenzenoperatoren konstruiert wurde, hat sie als Rang genau $N_{\text{Dimension}} - 1$, wie auch der L_1 -Operator. Aus der Annahme eines Apriori-Wissens über die erste Ableitung des Profils für diskrete äquidistante Höhen wird diese durch den L_1 -Operator ausgedrückt.

$$\partial_z \vec{x} = L_1 \vec{x} \quad (2.36)$$

Mit einer apriori Kovarianzmatrix $S_a^{\partial_z}$ und einem apriori Erwartungswert $\partial_z \vec{x}_a = L_1 \vec{x}_a$ erhält man bei analogem Vorgehen folgende Regularisierungsmatrix.

$$R = L_1^T S_a^{\partial_z^{-1}} L_1 \quad (2.37)$$

Der wesentliche Unterschied hierbei ist, dass es im Ergebnis eine Größe \vec{x}_{oA} gibt, die ohne Apriori-Einfluss ausschließlich aus dem Spektrum bestimmt wird.⁸

$$L_1(\vec{x} + \lambda \vec{x}_{oA}) = L_1 \vec{x} + \lambda L_1 \vec{x}_{oA} \quad (2.38)$$

⁸Die Ähnlichkeit der Ansätze von Tikhonov-Regularisierung und semiempirischen OET wurde von Steck und v.Clarmann [2001] gezeigt. Ein semiempirischer OE-Ansatz mit der Annahme einer exponentiell abfallenden Korrelation zwischen den Schichten geht im Grenzfall in eine L_1 Tikhonov-Regularisierung über.

Über den Vektor, der die Bedingung

$$L_1 \vec{x}_{oA} = 0 \quad (2.39)$$

erfüllt, ist keine Apriori-Information im Retrieval enthalten. Hier ist deutlich zu erkennen, dass es entscheidend ist, in welcher Größe \vec{x} und L_1 dargestellt werden. Für das Weitere werden die Größen $pcol$ und Anomalie definiert. Als $pcol$ (Partial Columns) bezeichnen wir eine Teilsäule, als Anomalie die relative Änderung gegenüber einer Referenzgröße.

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} vmr^1/vmr_a^1 \\ \vdots \\ vmr^n/vmr_a^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} pcol^1/pcol_a^1 \\ \vdots \\ pcol^n/pcol_a^n \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Für die L_1 -Regularisierung in Anomalien ist die unregulierte Größe in \vec{x}_{ret} der Skalierfaktor des Vektors.

$$\vec{x}_{oA} = \vec{x}_a = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Steck und v.Clarmann [2001] zeigten, dass es einen Unterschied macht, in welchen Größen jeweils die L_1 -Regularisierung vorgenommen wird. Für eine extrem harte Regularisierung ($\alpha = \infty$) gehen alle auf L_1 basierenden Regularisierungen in ein Skalier-Parameter-Retrieval über. Das Ergebnis besteht nur aus einer Zahl λ . Für eine endliche Regularisierung gibt es unterschiedliche Ergebnisse. Diesen Unterschied kann Gl.2.37 erklären. Eine einfache L_1 -Regularisierung entspricht der Annahme von

$$S_a^{\partial_z^{-1}}{}_{Anomalie} = \alpha \begin{pmatrix} 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \\ 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Wird die Regularisierung in absoluten VMR-Werten vorgenommen, stellt dies eine unterschiedliche Wichtung in den verschiedenen Höhen dar. Die Regularisierung, wie sie in Gl.2.42 durch die Wirkung einer R -Matrix auf ein Anomalienprofil beschrieben wird, entspricht der Regularisierung eines Profils in VMR durch eine andere R -Matrix.

$$S_a^{\partial_z}{}_{vmr} = U_{dvmr} S_a^{\partial_z}{}_{Anomalie} U_{dvmr} \quad (2.43)$$

Hierbei transformiert die diagonale Matrix U_{dvmr} den höhenabhängigen vertikalen Gradienten-

ten eines Anomalienprofils in ein Profil in VMR.⁹

$$U_{dvmr} = \frac{\partial(\partial_z \vec{x}_{vmr})}{\partial(\partial_z \vec{x}_{Anomalie})} = \alpha \begin{pmatrix} vmr_a^2 - vmr_a^1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \\ 0 & \cdots & vmr_a^n - vmr_a^{n-1} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

vmr_a^i ist das VMR des Aprioriprofils in der i-ten Schicht. Diese Erkenntnis scheint trivial zu sein, aber für einen empirischen Ansatz, die Tikhonov-Regularisierung über die L -Kurven-Methode [Schimpf und Schreier, 1997] oder nach dem Vorschlag von Steck [2002] ein α zu bestimmen, ist es entscheidend, wie die Regularisierung tatsächlich wirkt. Steck und v.Clarmann [2001] zeigten, dass für verschieden definierte Qualitätskriterien (z.B. $\sum_{i=1}^N (x_{ret}^i - x_{true}^i)$ in Anomalien oder VMR) verschiedene Regularisierungen optimal sind.

Es wäre wünschenswert, wenn die abstrakte Regularisierung immer in der physikalisch anschaulichen Form von $S_a^{\partial_z}$ dargestellt werden würde. Neben der L_1 -Regularisierung wird in der Praxis oft die Regularisierung mittels des L_2 -Operator verwendet. Diese Regularisierung lässt zwei Größen unbeeinflusst. Bei äquidistanten Schichten entsprechen diese zwei Größen einem Skalieren und ein Kippen des Aprioriprofils. Eine L_2 -Regularisierung mit $\alpha = \infty$ entspricht einem 2-Parameter-Retrieval. Die L_2 -Regularisierung ist abhängig vom Schichtenmodell. Hier ist eine physikalische Beschreibung schon für $\alpha = \infty$ notwendig. Durch spezielle Regularisierungsmatrizen erreicht man, dass das Profil in jeweils einem definierten Höhen-Intervall unabhängig retrieved wird und bekommt so für jedes Höhen-Intervall mindestens eine unabhängige Größe. [v.Clarmann und Grabowski, 2006]. Für $\alpha = \infty$ entspricht dies einer Teilsäulen-Parameterisierung. Auf die physikalische Bedeutung einer Parameterisierung¹⁰ des Profils wird genauer in Kapitel 3.1 eingegangen.

Der Invertierungsalgorithmus von SFIT2

Wir haben in Kapitel 2.2 in Gl.2.24 ein Vorwärtsmodell eingeführt und mit den Kostenfunktionen in Gl.2.31 bzw. in Gl. 2.28 ein Ziel gesetzt, das der retrieved Zustand \vec{x}_{ret} erfüllen soll. Hierfür ist es notwendig, einen effizienten Algorithmus zu haben, um ohne zu großen Rechenaufwand den Zielzustand zu finden. Im Tikhonov- und OE-Ansatz ist der Gradient des Regularisierungsterms linear nach Definition, der Regularisierungsterm selber ist quadratisch Gl.2.28, Gl.2.31. Das Vorwärtsmodell ist die einzige Quelle für Nichtlinearität. In jedem Retrieval werden zu dem Gaskonzentrationsprofil auch eine Hintergrundintensität für jeden spektralen Ausschnitt hergeleitet. Wahlweise werden noch mehrere andere Parameter angepasst. Zusätzlich rechnet SFIT2 eine Apparatefunktion für jedes Spektrum. Es wird

⁹Wir definieren folgende Schreibweise:

$$\frac{d\vec{a}}{d\vec{b}} = \begin{pmatrix} da_1/db_1 & \cdots & da_1/db_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ da_n/db_1 & \cdots & da_n/db_n \end{pmatrix}$$

¹⁰In der Tat ist dies eine zweite Parameterisierung. Durch die Wahl eines Schichtenmodells für die Atmosphäre wurde bereits parameterisiert.

daher bei dem Vorwärtsmodell direkt das Konvolutionsintegral Gl.2.9 berechnet. Da dieses nicht linear ist, sind Iterationsschritte nötig.

Der Algorithmus im Retrieval Programm SFIT2 ist der Gauss-Newton-Algorithmus. Für die Wahl eines Algorithmus ist es wichtig zu wissen, wie stark das Vorwärtsmodell von der Linearität abweicht ¹¹. In jedem Iterationsschritt wird die optische Dichte jeder Höhe um einen kleinen Betrag verändert. Diese optische Dichte hängt linear mit den Konzentrationen jeder Schicht zusammen Gl.2.10. Die Transmission ist für dünne optische Dichten fast linear. Somit erklärt sich, dass die Gauss-Newton-Iteration im Retrievalprogramm SFIT2 gute Konvergenz liefert. Für die Gauss-Newton-Iterationsverfahren ist $\nabla_x K \approx 0$ Voraussetzung [Rodgers, 2000], die Matrix K ist die Jakobimatrix und beschreibt die Linearisierung des Vorwärtsmodells $K = \nabla_x \vec{F}(\vec{x})$. ¹²

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_a + (K_i^T S_e^{-1} K_i + S_a^{-1})^{-1} (K_i^T S_e^{-1} [\vec{y}_{obs} - \vec{y}_i + K_i(\vec{x}_i - \vec{x}_a)]) \quad (2.45)$$

Es ist nicht zwingend nötig, dass die Gauss-Newton-Iteration konvergiert. In dieser Form der Gauss-Newton-Iteration ist der vorige Zustand nur in Form des Linearisierungspunktes von K_i und des Residuums $\vec{y}_{obs} - \vec{y}_i$ (die noch unerklärte Struktur) vorhanden. Bei einer genauen Betrachtung kann man sich an Hand dieses Ausdrucks überlegen, wie man nachträglich eine Regularisierung gegen eine andere austauschen kann.

2.3.2 Die Charakterisierung des Ergebnisses

Nur im Falle eines rigorosen OE-Ansatzes hat das Ergebnis eines Profilretrievals eine anschauliche Bedeutung. Dies ist der wahrscheinlichste Zustand der Atmosphäre unter der Annahme, dass Messfehler und Apriori-Information gut mit den Normalverteilungen (Gl.2.32 und 2.33) beschrieben werden kann. Sobald wichtige Eingangsparameter wie entweder ein Parameter α oder ein Signal-Rausch-Verhältnis SNR (Signal to Noise Ratio) empirisch aus Sensitivitätsstudien ermittelt werden, kann man nicht einfach beschreiben, was das retrieved Profil darstellen soll. Glücklicherweise kann man aber die Frage, was das Profil tatsächlich darstellt, durchaus beantworten. Die Antwort hierauf erfordert eine komplette Fehleranalyse, die nach Rodgers [1990] vier unterschiedliche Fehler beinhaltet: Smoothingfehler, Modell-Parameter-Fehler, Vorwärtsmodell-Fehler und Messfehler auf Grund von weißem Rauschen im Spektrum.

Barret et al. [2002] und Connor et al. [1995] unterteilen die Fehler in zufällige und systematische Fehler. Wir werden hier drei Fehler-Gruppen unterscheiden.

1. Der systematische Fehler, der vom Zustand der Atmosphäre abhängt und sich so in genau definierter Weise in jedem Spektrum auswirkt (Smoothingfehler).
2. Der systematische Fehler, der sich in jedem Retrieval gleich auswirkt aber unabhängig ist vom Zustand der Atmosphäre (z.B Linienparameter).

¹¹Wenn nur die Konzentrationen des Moleküls unbekannt wären, könnte direkt die optische Dichte Gl.2.10 vorwärts simuliert werden. Dieses Problem wäre exakt linear.

¹²In der Literatur [Pougatchev und Rinsland, 1995] werden die Spalten der K-Matrix als Weigthingfunctions (Wichtungsfunktionen) bezeichnet.

3. Zufällige Fehler verringern sich für die Betrachtung von N Messungen bzw. N Tagesmittel statistisch mit $1/\sqrt{N}$. Dazu zählt die Auswirkung von weißem Rauschen und Vorwärtsmodellparameter, die ungenau bestimmt wurden, die aber täglich aktualisiert werden (z.B. Apodisierung durch Wolken, falsches Temperaturprofil).

Diese Unterscheidung ist sinnvoll, da hier die Zeitentwicklung von Spurengasen untersucht wird. Fehler, wie der Einfluss falscher Liniendaten nach Rodgers, ein Modellparameterfehler oder z.B. ein physikalisch falsches Solarmodell nach Rodgers, ein Vorwärtsmodell-Fehler, haben für den Mittelwert aller retriervten Profile eine entscheidende Bedeutung. Für die Bestimmung von einer relativen Zeitentwicklung sind diese Fehler weniger wichtig. Die Fehler, die zufällig variieren, haben Einfluss auf die Unsicherheit des Trends. Keinen Einfluss auf die Unsicherheit, sondern nur auf die Richtigkeit eines bestimmten Trends, hat der Fehler, der direkt mit dem Zustand der Atmosphäre zusammenhängt. Er hat eine besondere Bedeutung und wird teilweise nicht als eigentlicher Fehler, sondern als Eigenschaft des Messsystems, betrachtet.

Der Averaging Kernel eines Retrievals

Hier wird der Fehler, der vom Zustand der Atmosphäre abhängt, behandelt. Zum Charakterisieren eines Messsystems wird die Averaging Kernel-Matrix A bestimmt [Rodgers, 1990], [Backus und Gilbert, 1970].¹³ Der Averaging Kernel definiert sich entweder durch

$$A \equiv \frac{\partial \vec{x}_{ret}}{\partial \vec{x}_{true}} \quad (2.46)$$

oder durch die Gleichung.

$$\vec{x}_{ret} - \vec{x}_a = \underbrace{A(\vec{x}_{true} - \vec{x}_a)}_1 + \underbrace{\vec{\epsilon}}_2 \quad (2.47)$$

Gleichung 2.47 beschreibt das Retrieval \vec{x}_{ret} mit einem Term (1), der mit dem wahren Zustand der Atmosphäre $\vec{x}_{true} - \vec{x}_a$ zusammenhängt und Term (2), der hiervon unabhängig ist beschreibt andere Fehler $\vec{\epsilon}$. Da bei der Invertierung zusätzliches Apriori-Wissen nötig war, ist im hochaufgelösten Profil \vec{x}_{ret} nicht jede Schicht unabhängig aus der Messung bestimmt worden. Die Definition Gl.2.46 verdeutlicht, dass die retrierte Konzentration in einer Schicht von den wahren Konzentrationen in allen Schichten abhängt.

Im Allgemeinen ist bei einem Profilretrieval, das ein n -Schichtenmodell benutzt, A eine $n \times n$ -Matrix. Für ein ideales Messsystem ist A die Einheitsmatrix.

$$A_{ideal} = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

¹³Die Matrix heißt in der Inversionstheorie auch Resolutionmatrix [Rodgers, 1990], [Menke, 1984]. Genau genommen werden die Zeilen der Matrix Averaging Kernel genannt [Rodgers, 1990], [Backus und Gilbert, 1970].

Das retreivte Profil \vec{x}_{ret} entspricht so dem wahren Profil \vec{x}_{true} bis auf einen zufälligen Fehler $\vec{\epsilon}$. Leider weicht der Averaging Kernel meist stark vom Idealen ab. Beides, die Zeilen (rows) und Spalten (columns) haben unterschiedliche Bedeutung. Wir verstehen $\Delta\vec{x}_{ret} = \vec{x}_{ret} - \vec{x}_a$ als ein Signal und detektieren eine Abweichung vom Apriori in der i-ten Schicht. Die i-te Zeile des Averaging Kernels beantwortet die Frage: Woher kann das Signal kommen?

$$(\vec{a}^i)^T = \frac{dx_{ret}^i}{d\vec{x}_{true}} \quad (2.49)$$

Diese Averaging Kernel Zeile kann für alle aus der Messung bestimmten Größen berechnet werden. Wird z.B. der Zustandsvektor der Atmosphäre \vec{x} in Molekülen pro cm^2 beschrieben, ergibt sich die Gesamtsäule q_{tot} aus der Summe aller Schichten.

$$\begin{aligned} \Delta q_{tot} &= \sum_{i=1}^n \Delta x_{ret}^i \\ &= \sum_{i=1}^n a^i \Delta x_{true}^i + \sum_{i=1}^n \epsilon^i \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$= \vec{a}_{tot}^T \Delta \vec{x}_{true} + \epsilon_{tot} \quad (2.51)$$

¹⁴ Jedes Element von \vec{a}_{tot}^T beschreibt die Wichtung einer Schicht, und die abgeleitete Gesamtsäulen-anomalie ist somit eine gewichtete Mittelung. In einem Profil-Retrieval können auch die Spalten des Averaging Kernels betrachtet werden.

$$\vec{x}_{Antwort}^i = A \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}_{i\text{-te Schicht}} = \vec{a}_i \quad (2.52)$$

Sie zeigen wie sich eine Deltastörung in der i-ten Schicht des Zustandsvektors \vec{x}_{true} auf das Profilretrieval \vec{x}_{ret} auswirkt. Die Frage, die diese Größe beantwortet, ist: „Auf welche Schichten wird die Störung verteilt?“. Es wird jede Schicht wie ein Kanal, auf dem ein unterschiedliches Signal empfangen werden kann, behandelt.

Um den mittleren Fehler eines einzelnen Retrievals zu beschreiben, wird eine Fehlerkovarianzmatrix berechnet.

$$\begin{aligned} S_F &= \langle (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{true})(\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{true})^T \rangle \\ &= \langle (A - 1)(\vec{x}_{true} - \vec{x}_a)^T (\vec{x}_{true} - \vec{x}_a)(A - 1)^T \rangle + \langle \vec{\epsilon}\vec{\epsilon}^T \rangle \\ &= \underbrace{\langle (A - 1)S_a(A - 1)^T \rangle}_{\text{Smoothingfehler}=S_S} + \underbrace{\langle \vec{\epsilon}\vec{\epsilon}^T \rangle}_{\text{andere Fehler}} \end{aligned} \quad (2.53)$$

Um den Smoothingfehler berechnen zu können, ist die Apriori Kovarianzmatrix S_a notwendig. Diese wurde bereits für den OE-Ansatz benötigt. Oft ist die bekannte Klimatologie zu

¹⁴Gleichung 2.51 erklärt, warum Backus und Gilbert die Sensitivitätsfunktion \vec{a}_{tot}^T Averaging Kernel genannt haben.

unzuverlässig für eine gute Schätzung der S_a . Die Betrachtung von A ist auch ohne die genaue Kenntnis einer apriori Kovarianz S_a sinnvoll, da Szenarios überprüft werden können. Hierbei wird untersucht, was wir theoretisch messen würden, wenn die Atmosphäre ein bestimmtes Verhalten zeigt. Der Smoothingfehler und die Apriorikovarianz haben je nachdem, ob \vec{x} ein Profil in Anomalien, VMR oder pcol darstellt, die Einheiten Anomalien², VMR² oder pcol². Der Averaging Kernel ist in allen drei Fällen ohne Einheit (Gl.2.46), hat aber andere Gestalt. Aus dem Vergleich von Gleichung 2.47 in der Darstellung von Anomalien, VMR und Moleküle pro cm² ist die Umrechnung eines Averaging Kernels ersichtlich. Um vereinfacht darstellen zu können, definieren wir folgende Matrizen.

$$U_{air} = \frac{\vec{x}_{pcol}}{\vec{x}_{vmr}} = \begin{pmatrix} airmass^1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & airmass^n \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

$$U_{vmr} = \frac{\vec{x}_{vmr}}{\vec{x}_{Anomalie}} = \begin{pmatrix} x_a^1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & x_a^n \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

$airmass^i$ entspricht der Luftsäule Moleküle pro cm² in der i-ten Schicht, die 1 km dick ist, und x_a^i entspricht dem Volumenmischungsverhältnis des Aprioriprofils in der Schicht i. In Gleichung 2.56 beschreibt \vec{x}_{ret} bzw. \vec{x}_{true} ein Anomalienprofil und A_{rel} den Kernel in dieser relativen Darstellung.

$$\underbrace{U_{air} \cdot U_{vmr} \cdot A_{rel} \cdot U_{vmr}^{-1} \cdot U_{air}^{-1}}_{A_{pcol}} \cdot U_{air} \cdot U_{vmr} \cdot \Delta \vec{x}_{ret} = U_{air} \cdot U_{vmr} \cdot \Delta \vec{x}_{true} + U_{air} \cdot U_{vmr} \vec{\epsilon} \quad (2.56)$$

Auch wenn die Physik unabhängig von der Darstellung ist, hat die Wahl der Darstellung entscheidende Bedeutung auf die Aussagekraft einer Averaging Kernel Graphik. Der Unterschied zwischen der Darstellung in VMR und in pcol ist abhängig vom Schichtenmodell, welches verwendet wird. Unser Schichtenmodell ist äquidistant¹⁵. Die Anzahl der Moleküle in einer Schicht ist eine extensive Größe, weswegen es in dieser Darstellung möglich ist, die beteiligten Reihen des Averaging Kernels aufzusummieren, um einen Teilsäulen Averaging Kernel zu erhalten. Die Berechnung des Averaging Kernels ist entweder durch ein Störverfahren oder analytisch möglich. Im Störverfahren werden synthetische Spektren berechnet, indem jeweils ein bekanntes Referenzprofil \vec{x}_a um eine definierte Deltastörung dq in der i-ten Schicht modifiziert (\vec{x}_{mod}) und ein Retrieval \vec{x}_{ret} erstellt wird. Der Differenzvektor $\frac{\vec{x}_{ret} - \vec{x}_a}{dq}$ entspricht der i-ten Spalte des Averaging Kernels. Um so einen Averaging Kernel zu berechnen, wird nur ein Vorwärtsmodell, das Spektren generieren kann und das Retrievalprogramm benötigt. Das Verfahren ist unabhängig vom Algorithmus, benötigt allerdings für

¹⁵Viele Arbeitsgruppen benutzen ein Schichtenmodell in dem die Schichtdicken nach oben hin zunehmen. Der Unterschied zwischen A_{vmr} und A_{pcol} wird dadurch geringer.

jede Spalte des Kernels eine Vorwärtssimulation und einen Retrievallauf. Das analytische Verfahren benötigt alle Eingaben, die auch für die Berechnung eines Iterationsschrittes nach dem Newton-Gauss-Verfahren nötig ist.

$$A_{analytisch} = (K^T S_e^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_e^{-1} K \quad (2.57)$$

Da das Vorwärtsmodell nicht linear ist, wird hier der Averaging Kernel immer um den retrieveden Zustand berechnet und in Gleichung 2.57 die Jakobimatrix K der letzten Iteration verwendet.

Der Smoothingfehler S_s und der zufällige Fehler S_r (random) sind $n \times n$ -Matrizen. Um einen Fehler für Gesamt- und Teilsäulen zu berechnen, muss beidseitig der Teilsäulen \vec{g}_{Teil} bzw. Gesamtsäulenoperator \vec{g}_{tot} angewendet werden.

$$\begin{aligned} Fehler_{Teil} &= \sqrt{\vec{g}_{Teil}^T \cdot S_F \cdot \vec{g}_{Teil}} \\ &= \sqrt{\vec{g}_{Teil}^T \cdot S_s \cdot \vec{g}_{Teil} + \vec{g}_{Teil}^T \cdot S_r \cdot \vec{g}_{Teil}} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Der Teilsäulenoperator g_{Teil} beschreibt, wie die berechnete Teilsäule mit der vertikalen Verteilung des Gases zusammenhängt.

$$\vec{g}_{Teil} = \frac{\partial q_{Teil}}{\partial \vec{x}_{ret}} \quad (2.59)$$

Hieraus ergibt sich für die Darstellung des Gesamtsäulenoperators \vec{g}_{tot} mit der Einheit cm^{-2} in jeder Komponente folgende Form:

$$\vec{g}_{tot}^T = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Die vom Zustand der Atmosphäre unabhängigen Fehler

Die Fehlern im Retrieval, die von der Atmosphäre unabhängig sind, sind teilweise systematisch und teilweise zufällig.

$$\vec{\epsilon} = \underbrace{\vec{\epsilon}_r}_{\text{weißes Rauschen}} + \underbrace{\vec{\epsilon}_{zuf} + \vec{\epsilon}_{sys}}_{\text{Modell-Fehler}} \quad (2.61)$$

Ein Fehler in einem Parameter führt zu einem systematischen Fehler in allen Retrievals, wenn der Parameter konstant über die ganze Auswertung ist. Wird der Parameter für jede Messung oder jeden Messtag aktualisiert¹⁶, führt dies zu einem zufälligen Fehler, der wie der Fehler auf Grund des Rauschens im Spektrum (\vec{y}) behandelt werden kann [v.Clarmann et al., 2001].

$$\vec{\epsilon} = G(\vec{\epsilon}_r^y + \vec{\epsilon}_{zuf}^y + \vec{\epsilon}_{sys}^y) \vec{\epsilon}_r^y = (\vec{y}_{obs} - \vec{f}_{true}(\vec{x}_{true})) \quad (2.62)$$

$$\vec{\epsilon}_{sys}^y = (\vec{f}_{true}(\vec{x}_{true}) - \vec{F}(\vec{x}_{true}, \vec{b}_{true})) \quad (2.63)$$

$$\vec{\epsilon}_{zuf}^y = (\vec{F}(\vec{x}_{true}, \vec{b}_{true}) - \vec{F}(\vec{x}_{true}, \vec{b}_{zuf})) \quad (2.64)$$

¹⁶Beispiele sind die in Kapitel 4.3 verwendete N_2O -Tropopausehöhen, die für jede Messung aktualisiert wird, und das für jeden Messtag aktualisierte Temperaturprofil.

Hierbei bezeichnet G die „Gain“ [Rodgers, 2000] oder „Contribution“ Matrix [Rodgers, 1990]. Sie ist definiert durch

$$G = \frac{d\vec{x}}{d\vec{y}} \quad (2.65)$$

und kann durch Störung eines synthetischen Spektrums oder analytisch ermittelt werden.

$$G = (K^T S_e^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_e^{-1} \quad (2.66)$$

Gleichung 2.62 beschreibt die Abweichung des beobachteten Spektrums auf Grund des Rauschens. Der Fehler im Vorwärtsmodell $\vec{F}(\vec{x})$ wird in Gleichung 2.63 beschrieben. Der Vektor \vec{b}_{true} bzw. \vec{b}_{zuf} beschreibt, die Parameter die zusätzlich für ein Vorwärtsmodell nötig sind (z.B. das Temperaturprofil). \vec{b}_{true} beschreibt den wahren Zustand der Atmosphäre und \vec{b}_{zuf} den, der im Modell verwendet wird. Hier wird nicht unterschieden, ob der Fehler durch einen falschen Parameter z.B. Linienstärke oder z.B. durch Abweichung der Linienform von einer Voigt-Form einer Linie oder ein falsches physikalisches Modell entsteht. Und Gleichung (2.64) beschreibt, wie sich Modellparameter, die für jeden Tag aktualisiert werden und fehlerbehaftet sind, auf das Spektrum auswirken. Für alle Fehler, die berechnet werden, müssen die statistischen Unsicherheiten der Fehlerursachen bekannt sein. Hieraus ergibt sich für den Vorwärtsmodellfehler ein Problem. Es steht meistens kein „wahreres“ Vorwärtsmodell $\vec{f}_{true}(\vec{x}_{true})$ als das verwendete zur Verfügung. Für manche Fehler hat man gar keine Erklärung und weiß nur von ihnen, da im Residuum eines Fits systematische Residuen auftauchen. Nicht alle Fehler im Vorwärtsmodell erzeugen systematische Residuen. Beispiel hierfür sind Fehler in den Linienstärken. Die Unsicherheit von Liniendaten ist nicht einfach quantifizierbar. Eine Abschätzung der Unsicherheit einzelner Linien, ohne die Korrelation zu anderen Linien der gleichen Spezies zu kennen, ist fast wertlos, da gerade Korrelationen Auswirkungen von Fehlern verstärken. Oft sind innerhalb einer Bande die Liniendaten mit einer Messapparatur vermessen worden und somit sind die Fehler stark korreliert. Ein relativer Fehler in der Linienstärke wirkt sich linear auf die optische Dichte (Gl.2.10) aus. Genauso wirkt sich ein relativer Fehler in der Gesamtmenge an Molekülen einer Säule aus. Für Anomalien der Gesamtsäule kürzt sich dieser Fehler.

2.3.3 Die Information eines Retrievals

Im Fall eines OE-Retrievals ist die Regularisierung durch S_a^{-1} und die Wichtung der Messung durch das Signal-Rausch-Verhältnis SNR vorgegeben. Der retreivte Zustand beschreibt das Maximum einer Wahrscheinlichkeitsfunktion Gl.2.34, dessen Breite durch den Fehler beschrieben wird. Der Fehler ist für ein ideales OE-Retrieval ausschließlich auf Smoothingfehler und Fehler durch weißes Rauschen beschränkt. Die Information, beschrieben durch Wahrscheinlichkeiten (P_i), kann quantifiziert werden [Shannon und Weaver, 1949], [Tarrantola, 1987], [Rodgers, 2000].

$$H_{Info} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_i \ln(P_i) \quad (2.67)$$

Die Information H , die aus dem Spektrum stammt, ist die Differenz zwischen $H_{aposteriori}$ der Information nach einer Messung und $H_{apriori}$ der Information vor einer Messung [Rodgers, 2000].

$$H = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_i^{apost} \ln(P_i^{apost}) \right] - \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_i^{apriori} \ln(P_i^{apriori}) \right] = -\frac{1}{2} \ln |I - A| \quad (2.68)$$

In der Anwendung hat man es immer mit einem semiempirischen OE-Ansatz oder mit einer Tikhonov-Regularisierung zu tun. Es ist nicht klar, ob Gleichung 2.68 auch dann ein sinnvolles Maß darstellt. P^{apost} ist ohne komplette Fehleranalyse nicht zu beschreiben.

Ein anderes sehr nützliches Maß ist DOF_s (Degree Of Freedom of Signal), welches beschreibt, wieviel unabhängige Größen in einem Retrieval enthalten sind. Die Herleitung für ein OE-Retrieval findet man in Referenz [Rodgers, 2000].

$$\underbrace{\langle \vec{x}_{ret}^T S_a^{-1} \vec{x}_{ret} \rangle}_{DOF_s \text{ des Signals}} + \underbrace{\langle \vec{\epsilon}^T S_e^{-1} \vec{\epsilon} \rangle}_{DOF \text{ des Rauschens (Noise)}} = N = \text{Dimension} \quad (2.69)$$

$$DOF_s = \text{Spur}(A) \quad (2.70)$$

Entweder wird eine Dimension des Retrievals durch das Spektrum bestimmt und trägt zu DOF_s bei, oder sie wird regularisiert, und die Struktur im Spektrum, die keine Auswirkung auf das Retrieval hat, trägt zum Residuum bei. Steck und v.Clarmann [2001] leiten dieses Maß über die SVD (Singulärwert Zerlegung) her. Somit ist es auch für nicht OE-Ansätze gültig. Die SVD

$$\tilde{K} = U \Lambda V^T \quad (2.71)$$

der Matrix $\tilde{K} = S_e^{-1/2} K S_a^{1/2}$ liefert Singulärwerte λ_i und eine orthogonale Basis \vec{x}^i , nämlich die Zeilen der Matrix $V^T S_a^{-1/2}$. Für das retreivte Profil $\vec{x}_{ret} = \sum_i^N \vec{x}_{ret}^i$ gilt:

$$\vec{x}_{ret}^i = \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2} \vec{x}_{true}^i + \frac{1}{1 + \lambda_i^2} \vec{x}_a^i + \frac{\lambda_i}{1 + \lambda_i^2} \vec{e}^i \quad (2.72)$$

Die retreivten Strukturen \vec{x}_{ret}^i sind unterschiedlich stark abhängig vom wahren Profil, vom Aprioriprofil oder vom Rauschen im Spektrum.

$$DOF_r = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2} = \text{Spur}(A) \quad (2.73)$$

Der DOF_r definiert sich über die Beiträge aus dem wahren Profil, ist aber identisch mit DOF_s nach Rodgers und wird im Folgendem nur noch DOF genannt.

$$DOF \equiv \text{Spur}(A) \quad (2.74)$$

Der wesentliche Unterschied von DOF gegenüber dem Informationsmaß nach Shannon besteht darin, dass DOF nur beschreibt, wie viele unabhängigen Größen retreivt werden, aber keine Auskunft darüber gibt, mit welchem Fehler diese behaftet sind.

Kapitel 3

Weiterentwicklungen der Profil-Inversionstheorie für solare FTIR-Spektren

Die hier folgenden drei Unterkapitel (3.1, 3.2, 3.3) sind historisch genau in umgekehrter Reihenfolge entstanden. Um Objektivität bei der Bestimmung von Trends zu bekommen, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die eine systematische Beeinflussung messen kann. Aus dem Kapitel 3.3 folgte die Erkenntnis, dass der Fehler im Temperaturprofil eines N_2O -Profils entscheidend ist. Die Höhenauflösung in Teilsäulen von Einzelprofilen ist stark mit Fehlern behaftet. Sind die Profile parameterisiert, ist die Auswirkung eines Temperaturfehlers geringer. Diese drei Kapitel stellen für die Boden gestützte solare Infrarot-Spektroskopie neue Konzepte dar und sind ein wesentliches Ergebnis meiner Arbeit. Alle drei theoretischen Überlegungen haben entscheidende Konsequenzen bei der Auswertung der gemessenen Spektren bzw. dem Umgang mit den Ergebnissen auch anderer Arbeitsgruppen.

3.1 Das parameterisierte Invertieren

3.1.1 Die Motivation zur Parameterisierung

Die zwei Retrievalalgorithmen für höhenaufgelöste bodengestützte solare Infrarotspektrometrie PROFFIT und SFIT2 [Hase et al., 2004] benötigen Apriori-Wissen. In den bisherigen Arbeiten wird die Apriori-Information teilweise nur unbefriedigend begründet. Die Ergebnisse der Algorithmen werden oft als semiempirische beste Schätzungen beschrieben. Bei Benutzung des Algorithmus SFIT2 besteht erst seit der Version 3.9 November 2004 die Möglichkeit, eine vollständige Kovarianzmatrix einzulesen oder eine beliebige Tikhonov-Regularisierung zu wählen. Die Formulierung der Apriori-Information erfolgt durch eine Kovarianzmatrix und eine Apriori-Schätzung des VMR-Profils, was einer Darstellung der Information als gaussische Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht. Die Kovarianzmatrix S_a kann zerlegt werden in orthonormierte Eigenvektoren $\vec{s}a_i$ und deren Wichtung sa_i , die Wurzel der Eigenwerte. Die Abweichung $d\vec{x} = \vec{x} - \vec{x}_{apriori}$ setzt sich zusammen aus einer

Linearkombination (λ_i) der Eigenvektoren ($\vec{s}a_i$) $d\vec{x} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \vec{s}a_i$, wobei die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $Pdf(\lambda_i)$ unabhängig und normalverteilt sind.

$$Pdf(d\vec{x} \cdot \vec{s}a_i = \lambda_i) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(-\lambda_i^2) \quad (3.1)$$

Bei dieser Beschreibung der Atmosphäre wird nicht unterschieden, ob ein Eigenvektor eine besonders hohe Wichtung hat, weil die Struktur einer Abweichung in der Gaskonzentrationsverteilung besonders stark ausgeprägt ist oder ob diese Struktur besonders häufig auftritt. Verhält sich die Atmosphäre anders als es mit obiger Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden kann, ist man darauf angewiesen, härter zu regulieren und verschenkt so Information aus dem Spektrum oder interpretiert sie sogar falsch. Zum Beispiel wurde in der älteren Version des Programms SFIT2 nur eine Varianz pro Höhe und eine lokale gaussförmige Korrelationslänge akzeptiert. In dem Programm PROFFIT ist es möglich, die Konzentrationen auch durch ihre Logarithmen zu beschreiben, und so auf der Log(VMR) Basis zu invertieren [Hase, 1996]. In der Arbeit [Schneider et al., 2006] wird gezeigt, dass die Annahme einer Lognormalverteilung der VMR(z)-Werte die Klimatologie besser beschreibt als eine simple Normalverteilung.

Für unterschiedliche Gase sind unterschiedliche Darstellungen der Apriori-Information sinnvoll. Zu einer lokalen Korrelation führt Durchmischung und die Tatsache, dass in benachbarten Luftschichten die UV-Strahlung die Konzentrationen in ähnlicher Weise steuert. Die Einführung einer Korrelationslänge kann auch durch die Höhenauflösung des Messsystems motiviert werden. Die großskaligen Korrelationen bzw. Antikorrelationen zwischen Konzentrationen unten in der Troposphäre und oben in der Stratosphäre haben einen anderen Charakter als die Korrelationen, die auf Grund von Durchmischung und gleicher Photochemie in benachbarten Schichten zustande kommen. Eine weitreichende Korrelation in der Konzentrationsverteilung bewirkt zum Beispiel die Dynamik in der Atmosphäre. Diese Dynamik wird gesteuert durch Schwerewellen (sichtbar in der Tropopausenschwankung) oder auch durch einen Subsidenzeffekt. Dieser beschreibt das Absinken der stratosphärischen Luft. Die weltweite langsame Zunahme von Emissionen relativ langlebiger Moleküle (z.B. N_2O) begründet eine starke Korrelation der Konzentration in Troposphäre und Stratosphäre. In beiden Schichten nimmt die Konzentration ähnlich zu. Der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre findet nicht lokal am Standort des Messgeräts, sondern an der Polarfront und über den Polen [Roedel, 2000] statt.

Im Gegensatz dazu sind bei chemisch aktiven Spurengasen wie O_3 die weitreichenden Korrelationen nicht ausgeprägt. Wegen der kurzen Lebensdauer und der damit verbundenen hohen Varianz sind nur lokale Korrelationen in der Apriori-Information sinnvoll. Die Tatsache, dass O_3 in der Troposphäre und Stratosphäre unterschiedlich gebildet wird [Zahn et al., 2004], bestätigt dies.

Um ein dem Problem angepasstes Invertieren mit Apriori-Wissen zu erreichen, ist es möglich, das Profil $\vec{x}(z)$ zu parameterisieren $\vec{x}(z)(\vec{q}) = \vec{x}(\vec{q})$. Hierbei bezeichnet \vec{q} die neuen physikalisch motivierten Parameter. Der Retrievalalgorithmus hat nun die Aufgabe, die Parameter \vec{q}_{ret} so zu wählen, dass der Ausdruck

$$\|(\vec{y} - F(\vec{x}(\vec{q}_{ret})))^t S_e^{-1} (\vec{y} - F(\vec{x}(\vec{q}_{ret})))\| + \|(\vec{q}_{ret} - \vec{q}_{apr})^t S_a^{-1} (\vec{q}_{ret} - \vec{q}_{apr})\| \quad (3.2)$$

minimiert wird. Dieser Ausdruck setzt voraus, dass die Apriori-Information über die Parameter \vec{q} mathematisch durch eine Normalverteilung beschrieben wird.

$$Pdf(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(S_a)}} \exp\left(-(\vec{q}_{ret} - \vec{q}_{apr})^t S_a^{-1} (\vec{q}_{ret} - \vec{q}_{apr})\right) \quad (3.3)$$

Sind die physikalisch motivierten Größen nicht normal verteilt, sondern beliebig, jedoch mit einem einzigen eindeutigen Maximum, so kann man eine umkehrbare Koordinatentransformation finden, so dass die neuen Parameter $\vec{q}(\vec{p})$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung in Gl.3.3 gehorchen. Die Koordinaten \vec{q} haben jetzt unter Umständen keine anschauliche Bedeutung mehr. Im eindimensionalen Fall gilt somit folgende $p(q)$ Beziehung.

$$Pdf(p)dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(p(q_{ret}) - \bar{p})^2}{2\sigma^2}\right) dp(q_{ret}) \quad (3.4)$$

Zuerst muss eine geeignete Parameterisierung für die Gaskonzentrationsverteilung eines Spurengases gefunden werden. Hierzu müssen unabhängige Vorgänge in der Atmosphäre untersucht werden. Iteratives Analysieren von Zeitreihen erlaubt, Apriori-Wissen über die Schnelligkeit zeitlicher Entwicklung einzelner atmosphärischer Parameter mitzuverwenden, wie es bei einem Kalmanfilter der Fall ist [Rodgers, 2000]. Ein Beispiel hierfür ist die Trennung von Dynamik und Trend, wie es in Kapitel 4.2.4 gezeigt wird. Dieses Beispiel zeigt, wie aus einer Absorptionslinie, die nur wenig unabhängige Information knapp über einem „Degree of Freedom“ besitzt, sowohl ein Skalierparameter als auch eine Tropopausenhöhe pro Tag bestimmt werden können. Entscheidender Vorteil besteht darin, dass die Information, die aus Linien eines anderen Moleküls rekonstruiert wurde, mitverwendet wird. Ein Beispiel hierfür ist die Rekonstruktion der mittleren CH_4 -Konzentration in der Troposphäre mit Apriori-Wissen über die Tropopausenhöhe, abgeleitet aus N_2O -Absorptionslinien.

3.1.2 Die Modifikation des SFIT2-Algorithmus

Der Algorithmus SFIT2 Version 3.90 sollte soweit modifiziert werden um direkt Parameter, die ein Gaskonzentrationsprofil beschreiben, zu bestimmen. Hierfür wurde nur die Invertierung verändert, während das Vorwärtsmodell unberührt blieb. Die Invertierung findet in einem externen Programm statt. In jedem Iterationsschritt werden der Zustandsvektor, die Jakobimatrix K und das Residuum $d\vec{y}$ berechnet und mit allen anderen initialisierten Parametern dem externen Programm übergeben. Dieses berechnet mittels Gauss-Newton-Iteration den nächsten Zustand x_{i+1} und gibt diesen an SFIT2 zurück. Dieser Vektor \vec{x}^{SFIT2} beinhaltet N_{SFIT2} - Komponenten, um sowohl den Zustand der Atmosphäre bezüglich des zu bestimmenden Spurengases, wie auch andere Zustandsgrößen zu beschreiben. Zu diesen gehören zum Beispiel die Interferenz-Gase, die Hintergrundsteigung im „Mikrowindow“, die instrumentelle Linienform oder Absorptionsstrukturen der Sonnenatmosphäre. Es gilt $N_{\text{SFIT2}} = N_{\text{Schichten}} + N_{\text{andere}}$. Dieser Vektor wird für die externe Invertierung angepasst.

$$\vec{x}_{i+1}^{\text{SFIT2}} = (S_a^{-1} + K_i^T S_e^{-1} K_i)^{-1} K_i^T S_e^{-1} (\vec{y} - \vec{F}(\vec{x}_i^{\text{SFIT2}})) + K_i (\vec{x}_i^{\text{SFIT2}} - \vec{x}_a) \quad (3.5)$$

Der $\tilde{N}_{\text{extern}}$ - komponentige Vektor \vec{q}_{extern} enthält statt der $N_{\text{Schichten}}$ Gaskonzentrationen $N_{\text{Parameter}}$ Parameter ($\tilde{N}_{\text{extern}} = N_{\text{Parameter}} + N_{\text{andere}}$). Entsprechend wird eine Blockmatrix der S_a -Matrix, die dem Apriori-Wissen über die Gaskonzentrationen entspricht, durch die Unsicherheiten in den atmosphärischen Parametern ersetzt. Die Jakobimatrix wird nachdifferenziert.

$$\tilde{K} \equiv \frac{\partial y}{\partial q_{\text{extern}}} = K \frac{\partial x^{\text{SFIT2}}}{\partial q_{\text{extern}}} \quad (3.6)$$

Somit ergibt sich für die Iteration folgende Gleichung.

$$\vec{q}_{i+1}^{\text{extern}} = (S_{qa}^{-1} + \tilde{K}_i^T S_e^{-1} \tilde{K}_i)^{-1} \tilde{K}_i^T S_e^{-1} (\vec{y} - \vec{F}(\vec{q}_i^{\text{extern}})) + \tilde{K}_i (\vec{q}_i^{\text{extern}} - \vec{q}_a) \quad (3.7)$$

Bei beliebiger Parameterisierung kann das Vorwärtsmodell $\vec{F}(\vec{q})$ verstärkt nichtlinear werden. Es ist dafür zu sorgen, dass die Iterationsschritte nicht zu groß werden, damit der Algorithmus konvergiert.

Im Retrievalcode PROFFIT kann in einem Iterationsschritt mittels eines Dämpfungsterm, der von Marquart und Levenberg vorgeschlagen wurde, bessere Konvergenz erreicht werden [Hase, 1996]. Bei hier verwendeten Iteration wird dies unabhängig für jede Komponente x in folgender Form erreicht.

$$x_{\text{extern}}^{i+1} = \alpha x_{\text{extern}}^{i+1} \text{ neu berechnet} + (1 - \alpha) x_{\text{extern}}^i \quad (3.8)$$

α gibt an, wie stark der mit Linearisierung geschätzte Parameter in den nächsten Iterationsschritt eingeht. Das externe Invertierungsprogramm übergibt den Vektor x_{extern}^{i+1} im i -ten Iterationsschritt an SFIT2. Diese Alternative führt auch zum richtigen Zustand. Der Vorteil des hier verwendeten Ansatzes liegt darin, dass je nach Problemstellung, die Dämpfung sehr einfach angepasst werden kann. Als Nachteil gilt, dass die Konvergenz meist länger dauert und nicht garantiert ist. Falls Konvergenz gewährleistet ist, ist die Frage, wie sie erreicht wird, irrelevant. Der retrieved Zustand und seine Unsicherheiten werden ausschließlich über die Kostenfunktion, die damit minimiert wurde, beschrieben. Daher ist es legitim, Spektren, die nicht konvergent sind, noch einmal mit einer anderen Dämpfung α auszuwerten.

3.1.3 Die Charakterisierung des Retrievals

Für ein OE-Retrieval und die Verwendung einer Tikhonov-Regularisierung gibt es sehr nützliche Werkzeuge um die Ergebnisse zu charakterisieren. Ein weiteres Charakterisierungswerkzeug wird in Kapitel ?? vorgestellt. Die Parameterisierung ist einerseits ein OE-Ansatz für Parameter, andererseits gibt es auf Grund der Schnittstelle mit dem Vorwärtsmodell von SFIT2 in jedem Iterationsschritt eine hochaufgelöste K-Matrix.

$$\vec{x}_{i+1}^{\text{SFIT2}} = \vec{x}_i^{\text{SFIT2}}(\vec{x}q_i) + \frac{\partial x^{\text{SFIT2}}}{\partial \vec{x}q_{\text{extern}}} \cdot (\vec{x}q_{i+1} - \vec{x}q_i) \quad (3.9)$$

Ein Schritt von \vec{x}_i^{SFIT2} nach $\vec{x}_{i+1}^{\text{SFIT2}}$ kann auch durch eine Regularisierungsmatrix erzwungen werden. Diese wird dann in jedem Iterationsschritt angepasst. Für die Berechnung von A, G

und auch DOF werden nur Bestandteile des letzten Iterationsschrittes benötigt und können daher übertragen werden. Beim parameterisierten Invertieren gibt es 3 sinnvolle Darstellungen des Averaging Kernels.

$$A_{Parameter} = \frac{\partial \vec{q}_{ret}}{\partial \vec{q}_{true}} \quad (3.10)$$

$$A_{\vec{x}} = \frac{\partial \vec{x}_{ret}}{\partial \vec{x}_{true}} \quad (3.11)$$

$$A_{asym} = \frac{\partial \vec{q}_{ret}}{\partial \vec{x}_{true}} \quad (3.12)$$

Alle drei werden analytisch in jedem Retrieval berechnet. Dies geschieht analog zu Gleichung 2.57

$$A_{Parameter} = (\tilde{K}^T S_e^{-1} \tilde{K} + S_a^{-1})^{-1} \tilde{K}^T S_e^{-1} \cdot \tilde{K} \quad (3.13)$$

$$A_{\vec{x}} = \frac{\partial \vec{x}^{fit2}}{\partial \vec{q}_{extern}} (\tilde{K}^T S_e^{-1} \tilde{K} + S_a^{-1})^{-1} \tilde{K}^T S_e^{-1} \cdot K \quad (3.14)$$

$$A_{asym} = (\tilde{K}^T S_e^{-1} \tilde{K} + S_a^{-1})^{-1} \tilde{K}^T S_e^{-1} \cdot K \quad (3.15)$$

Der $DOF = Spur(A_{Parameter})$ und $Spur(A_{\vec{x}})$ stimmen überein.

3.1.4 Die Apriori-Information über die zeitliche Änderung

Die zeitliche Änderung eines Signals kann bei der Zuordnung zu seiner Ursache helfen. Genau nach diesem Prinzip identifizieren sich Radiosender mit ihrer Trägerfrequenz. Das einfachste Verfahren ist die langsame Entwicklung von der Tag-zu-Tag-Schwankung zu trennen. Formal könnte man die Gleichung für einen Optimal-Estimation-Ansatz für alle Spektren gleichzeitig hinschreiben. Der Vektor, der die Zeitreihe beschreibt, ist $(\vec{x}_{ret}(t_1), \dots, \vec{x}_{ret}(t_N))$. Für die beste Schätzung für die zeitliche Entwicklung eines Spurengasprofils wird die wahrscheinlichste Zeitreihe bestimmt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Zeitreihe, abgeleitet aus einer Messreihe $(\vec{y}_{t_1}, \dots, \vec{y}_{t_m})$, kann folgendermaßen formuliert werden:

$$P\left(\vec{x}_{ret}(t_1), \dots, \vec{x}_{ret}(t_N) \mid \vec{y}_{t_1}, \dots, \vec{y}_{t_m}, \begin{pmatrix} \text{Wissen über Klimatologie} \\ \text{Wissen über Zeitentwicklung} \end{pmatrix}\right) \quad (3.16)$$

Unter der Annahme einer Normalverteilung minimiert die wahrscheinlichste Zeitreihe den unteren Ausdruck.

$$\sum \underbrace{[\vec{y}_{t_i} - F(\vec{x}_{ret}(t_i))] S_e^{-1} [d\vec{y}_i]}_{d\vec{y}_i} + \underbrace{[\vec{x}_{ret}(t_1) - \vec{x}_a(t_1), \dots, \vec{x}_{ret}(t_N) - \vec{x}_a(t_N)] S_a^{-1} [d\vec{x}_1, \dots, d\vec{x}_N]}_{d\vec{x}_i} \quad (3.17)$$

Für den praktischen Zweck ist es nicht möglich, den oberen Ausdruck anzusetzen. Die Rechenzeit und Speicherkapazität sind schon bei der Invertierung eines einzelnen Spektrums sehr groß, und das Auswerten einer Zeitserie dauert mehrere Tage. Formal würde jedoch

zusätzliches Wissen über Trend und saisonale Entwicklung in den Vektor $[\vec{x}_a(t_1), \dots, \vec{x}_a(t_N)]$ eingehen; die Autokorrelation ϕ würde jeweils das Offdiagonalelement $(k, t_i; k, t_j)$ der S_a -Matrix bestimmen. Hierbei bezeichnet k den Index der Schicht und t_i, t_j die Zeitpunkte der jeweiligen Messungen. Für ein einfach parameterisiertes Retrieval mit einem Skalierparameter und einem Parameter für den Tropopausenhub, wie es in diesem Kapitel als Beispiel aufgeführt wird und in Kapitel 4.2.4 zur Anwendung kommt, kann der Block einer S_a -Matrix, der die Korrelation zwischen den Profilen der Messungen zum Zeitpunkt t_i und t_j beschreibt, folgendermaßen aussehen:

$$S_{qa}(t_i, t_j) = \begin{pmatrix} \phi_{Dynamik}(t_i - t_j) \sigma_{Dynamik}^2 & 0 \\ 0 & \phi_{Skalierfaktor}(t_i - t_j) \sigma_{Skalierfaktor}^2 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$\sigma_{Dynamik}^2$ und $\sigma_{Skalierfaktor}^2$ beschreiben die Varianz der Tropopausenhöhe und der Konzentration in der Troposphäre. Die Zeitentwicklungen können für beide Parameter völlig unterschiedlich aussehen. Eine sinnvolle Annahme ist zum Beispiel:

$$\phi_{Dynamik}(t_i - t_j) = \begin{cases} 0 & \|t_i - t_j\| \geq 1Tag \\ 1 & \|t_i - t_j\| < 1Tag \end{cases} \quad (3.19)$$

und

$$\phi_{Skalierfaktor}(t_i - t_j) = \begin{cases} 0 & \|t_i - t_j\| \geq 1Monat \\ 1 & \|t_i - t_j\| < 1Monat \end{cases} \quad (3.20)$$

Die Annahme bedeutet: Für die Tropopausenhöhe ist der Tagesmittelwert repräsentativ. Für den Skalierparameter, der auch dem Oberflächentrend entspricht, werden Monatsmittel gebildet. Die meisten Insitumessstationen präsentieren ihre Zeitreihen auch als Monatsmittelwerte.

Um diese theoretischen Überlegungen über Apriori-Information in der Zeitentwicklung in der Praxis umzusetzen, bietet sich der Kalmanfilter bzw. der „Kalman Smoother“ an [Rodgers, 2000]. Ein Zustand \vec{x}_t entwickelt sich in der Zeit (diskrete konstante Zeitschritte) folgendermaßen.

$$\vec{x}_t = M_t \vec{x}_{t-1} + \vec{\zeta}_t \quad (3.21)$$

M_t beschreibt die zeitliche Entwicklung und $\vec{\zeta}$ einen Vektor, der einen zufälligen Schritt darstellt. Die Apriori-Information zum Invertieren eines Spektrums \vec{Y}_t wird nicht aus einer Klimatologie sondern aus der vorhergehenden Messung bestimmt. Sie ersetzt sowohl Apriori-Zustand als auch die Apriori-Kovarianzmatrix. Dies wird sowohl vorwärts als auch rückwärts in der Zeit durchgeführt. Vorwärts in der Zeit ergibt sich für das zu verwendende Apriori-Wissen folgender Zustand und Kovarianzmatrix.

$$\vec{x}_{apriori}(t) = M_t \vec{x}_{ret}(t-1) \quad (3.22)$$

$$S_a(t) = M_t \hat{S}_{t-1} M_t^T + S_{\zeta_t} \quad (3.23)$$

bzw. für rückwärts:

$$\vec{x}_{apriori}(t) = M'_t \vec{x}_{ret}(t+1) \quad (3.24)$$

$$S_a(t) = M'_t \hat{S}_{t+1} M'^T_t + S_{\zeta_t} \quad (3.25)$$

Die Fehlerabschätzung geschieht ähnlich wie bei einem OE-Ansatz. Die viele Fehlerquellen machen eine praktische Anwendung dieses Ansatzes schwierig. Quantitativ sieht man dies bei troposphärischen Gasen daran, dass der Temperaturfehler und der Smoothingfehlers der bodennahen Teilsäule größer ist als die durch eine Klimatologie vorgegebene Varianz. Bei einem Skalier-Tropopausenhub-Parameter-Retrieval, wie es im vorhergehenden Kapitel vorgestellt wurde, wird genau die Dynamik von der langsamen Zeitentwicklung entkoppelt. Gleichzeitig spielt der Temperaturfehler eine geringere Rolle, und das Problem ist für die Verwendung von Wissen über die Zeitentwicklung besser geeignet. Die Tropopause macht von Tag zu Tag zufällige Sprünge. Die Entwicklung der Konzentration in der unteren Troposphäre ist sehr langsam. Hier gilt somit für den Skalierfaktor:

$$M(t_i) = 1 + \text{AprioriTrend}_{t_i} \cdot (t_i - t_{i-1}) \quad (3.26)$$

$$M'(t_i) = 1 + \text{AprioriTrend}_{t_i} \cdot (t_i - t_{i+1}) \quad (3.27)$$

Die Zeitschritte sind bei der FTIR Zugspitz-Zeitserie nicht konstant sondern einfach $t_i - t_{i-1}$. So wie man den Kalman-Filter sowohl vorwärts als auch rückwärts anwenden kann, kann man auch die Information aller bereits ausgewerteten Spektren mit verwenden. Die einfachste Methode besteht in der Erstellung einer Tabelle für die einzelnen Parameter. Die Apriori-Werte des zweiten Laufs werden durch eine lineare Trendkurve, eine periodische Funktion oder ein laufendes Mittel bestimmt, die an die Ergebnisse eines ersten Laufes angepasst werden. In einer zweiten Auswertung der Zeitreihe werden die Werte aus der erstellten Tabelle als Apriori-Werte verwendet. Auf diese Weise wird die Schätzung der Zeitreihe der einzelnen Parameter iterativ verbessert.

3.2 Die Auswirkung falscher Temperatur-Information

Für die Praxis und die Anwendung sind die bedeutendsten Fehler im Ergebnisprofil interessant. Prinzipiell könnte bei der solaren Infrarotspektrometrie direkt auf die aufintegrierte optische Dichte, somit die gesamte Absorption der Atmosphäre τ_v bei einer Wellenzahl geschlossen werden. I_0 ist die Hintergrundintensität in dem betrachteten spektralen Bereich.

$$\tau_v = -\ln \frac{I(v)}{I_0} \quad (3.28)$$

Bei der Bestimmung der optischen Dichte aus dem gemessenen Signal geht zusätzlich die instrumentelle Linienform ein. Diese spielt bei der Rückrechnung des Interferogramms auf ein Spektrum eine Rolle und verursacht bei ungenauer Behandlung einen Fehler in $I(v)$. Dieser Fehler spielt bei troposphärischen Spurengasen mit breiten Absorptionslinien eine untergeordnete Rolle. Eine weitere Fehlerquelle ist die Bestimmung der Hintergrundintensität $I_0(v) = I_0(v_0) + B \cdot (v - v_0)$, wobei B die Hintergrundsteigung der Intensität beschreibt. Abgesehen davon könnte die optische Dichte aus dem gemessenen Spektrum berechnet werden. Bei der Simulierung der optischen Dichte gibt es mehrere Fehlerquellen. Die wichtigste für ein troposphärisches Spurengas ist das Temperaturprofil.

3.2.1 Die Bedeutung der Temperatur für die Absorption

Aus dem Beer-Lambertschen Gesetz Gl.2.9 folgt für das Spektrum auf logarithmischer Skala:

$$\tau(\nu) = \int_0^\infty \frac{dz}{\cos \chi} \sum_i \underbrace{\sigma_i(T, p, \nu) n_i(T, p, z, c_i)}_{\tau(T, p, Z, c_i)} \quad (3.29)$$

Hierbei ist σ_i der Wirkungsabsorptionsquerschnitt des Spurengases i , n_i ist die Anzahl der Moleküle in einer Schicht dz und c_i ist die Konzentration (VMR) des i -ten Spurengases in dieser Schicht. Unter der Annahme, dass das Druckprofil stimmt, kann eine Abweichung der optischen Dichte in einer bestimmten Höhe entweder durch eine Abweichung in der Temperatur oder in der Konzentration entstehen. Für eine vorgegebene Änderung in der optischen Dichte, kann man ausrechnen, welche Abweichung in der Konzentration einer Abweichung in der Temperatur entspricht (Gl.3.30). Hierzu betrachten wir nur die Änderung der optischen Dichte bei einer Wellenzahl, für ein Spurengas.

$$\Delta\tau(\nu) = \frac{\partial\tau(\nu)}{\partial c} \Delta c(T) = \frac{\partial\tau}{\partial T} \Delta T \quad (3.30)$$

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Dichte setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

$$\frac{\partial\tau}{\partial T} = ds \left(n \frac{\partial\sigma}{\partial T} + \sigma \frac{\partial n}{\partial T} \right) \quad (3.31)$$

Der zweite Term beschreibt die Unsicherheit in der Gasdichte in einer bestimmten Schicht.

$$p * V = NkT \quad (3.32)$$

Unter der Annahme eines idealen Gases (Gl.3.32) folgt hierfür mit $n = c \frac{N}{V}$

$$\sigma \frac{\partial n}{\partial T} = \sigma \frac{\partial \frac{p}{kT} c}{\partial T} = -\sigma \frac{n}{T} \quad (3.33)$$

Der zweite Term beschreibt, wie sich ein falscher Temperaturwert in einen Fehler in der Konzentration übersetzt.

$$\frac{\Delta c_{Dichte}}{c} = -\frac{1}{T} \Delta T \quad (3.34)$$

Dieser Fehler, der bei der Umrechnung des VMR-Werts in die tatsächliche Teilchenzahl bzw. Säule entsteht, ist für alle Moleküle und alle Absorptionslinien gleich. Er kann prinzipiell vermieden werden, wenn man aus der simulierten optische Dichte die Teilsäule statt der Konzentration berechnet.

Wie in Kapitel 2.2 in Gl.2.21 erläutert wird, ist der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ in der Nähe eines Molekülübergangs mit Energie $ch \cdot \nu_0$ erstens durch die Verbreiterung der Linienform und zweitens durch die Besetzungswahrscheinlichkeit des unteren Energiezustands festgelegt. Für die nachfolgenden prinzipiellen Überlegungen betrachten wir jetzt keinen kleinen Wellenlängenbereich, sondern das Integral über eine Absorptionslinie, wie es bei Geräten mit schlechter Auflösung automatisch gemacht wird [Frankenberg et al., 2005]. Der

Temperatur		273°K	290°K	300°K	250°K
$\frac{\Delta\rho}{\rho}$	$\frac{-\Delta T}{T}$	-0.366	-0.345	-0.333	-0.400

Tabelle 3.1: Relativer Fehler in % der Konzentration durch die Annahme einer um 1°K wärmeren Luftsäule

Vorteil dieser Vereinfachung besteht darin, dass die Linienform irrelevant wird und die Temperatur nur noch über die Besetzungswahrscheinlichkeit des niedrigeren Energiezustandes E_u eines Übergang v_0 [Reisinger, 1994] Einfluss nimmt.

$$P(E_u) = \frac{1}{Z} g(E_u) e^{-E_u/kT} \quad (3.35)$$

$g(E_u)$ beschreibt die Anzahl der Entartung der Zustände mit Energie E_u und Z ist die Zustandssumme. Die Linientiefe verschiedener Absorptionslinien relativ zueinander ist auf Grund der statistischen Besetzung:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{g(E_u^1)}{g(E_u^2)} e^{-(E_u^1 - E_u^2)/kT} \quad (3.36)$$

Diese Beziehung kann prinzipiell genutzt werden, um die Temperatur abzuleiten. Die Temperatursensitivität der Besetzungswahrscheinlichkeit (ihre Ableitung nach der Temperatur) verhält sich folgendermaßen:

$$\frac{\partial P(E_u)}{\partial T} \approx \frac{E_u}{kT^2} \frac{1}{Z} g(E_u) e^{-E_u/kT} = \frac{E_u}{kT^2} \cdot P(E_u) \quad (3.37)$$

und somit ergibt sich analog zu Gl.3.34

$$\frac{\Delta c_{\text{Besetzung}}}{c} = \frac{E_u}{kT^2} \Delta T \quad (3.38)$$

Die Näherung in Gl.3.37 gilt nur, wenn die Zustandssumme weniger stark temperaturabhängig ist. Dies ist der Fall, wenn auf Grund geringer Temperatur hauptsächlich der Grundzustand und die unteren Energiezustände besetzt sind. Korrekt behandelt ist die Temperaturabhängigkeit, die in der Zustandssumme steckt, komplizierter [Reisinger, 1994].

$$\frac{\Delta c_{\text{gesamt}}}{c} = \frac{\Delta c_{\text{Dichte}} + \Delta c_{\text{Besetzung}}}{c} = \left(-\frac{1}{T} + \frac{E_u}{kT^2}\right) \Delta T \quad (3.39)$$

In Tabelle 3.2 ist der relative Fehler, den ein um 1°K falsches Temperaturprofil erzeugt, für verschiedene Absorptionslinien und Temperaturen aufgestellt. Diesem muss man den Fehler in Tabelle 3.1 gegenüberstellen. Tabelle 3.3 zeigt schließlich den Gesamtfehler für verschiedene Absorptionslinien.

Bei einem Profilretrieval ist die Temperatursensitivität eine Eigenschaft, die die Höhenauflösung verbessern und auch noch oberhalb von 30 km ermöglichen kann. Ein Beispiel

Temperatur		273°K	290°K	300°K	250°K
1161.47921	P8	0.058	0.052	0.048	0.069
1182.64690	R16	0.220	0.195	0.182	0.262
1183.51536	R17	0.248	0.219	0.205	0.295
2481.55782	R23	0.447	0.396	0.370	0.533
2482.34738	R24	0.485	0.430	0.402	0.579
2526.77119	P38	1.199	1.062	0.993	1.429
2527.85550	P37	1.137	1.008	0.942	1.356
2538.34234	P27	0.612	0.542	0.506	0.729
2540.36117	P25	0.526	0.466	0.435	0.627

Tabelle 3.2: Für verschiedene Absorptionslinien der resultierende Fehler der Konzentration in % durch eine falsche statistische Besetzung auf Grund einer um 1°K falschen Temperatur

Temperatur:		273°K	290°K	300°K	250°K
1161.47921	P8	-0.308	-0.293	-0.285	-0.331
1182.6469	R16	-0.146	-0.150	-0.151	-0.138
1183.51536	R17	-0.119	-0.125	-0.128	-0.105
2481.55782	R23	0.080	0.051	0.037	0.133
2482.34738	R24	0.119	0.085	0.069	0.179
2526.77119	P38	0.832	0.717	0.659	1.029
2527.8555	P37	0.771	0.663	0.608	0.956
2538.34234	P27	0.245	0.197	0.173	0.329
2540.36117	P25	0.160	0.121	0.102	0.227

Tabelle 3.3: Relativer Gesamtfehler in %, resultierend aus einer um 1°K zu kalt angenommenen Temperatur

ist hierfür das O₃-Retrieval im Wellenzahlenbereich 1000 – 1005 cm⁻¹. In diesem Bereich sind sehr viele Ozon-Linien mit unterschiedlichem unteren Energieniveau und somit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit. Ein Dilemma besteht nun darin, dass einerseits die Temperaturabhängigkeit für die Höhenauflösung hilfreich ist, aber andererseits ist der Fehler auf Grund eines ungenauen Temperaturprofils in der Troposphäre der dominanteste. Dieses Problem stellt sich bei vielen Fernerkundungsverfahren. Die zwei extremen Konsequenzen sind, entweder auf die Information über die Höhenverteilung der Gaskonzentrationen zu verzichten, ein Temperaturprofil jedoch abzuschätzen oder das Temperaturprofil als wahr anzunehmen und eine Verteilung der Gaskonzentrationen zu retrieven. Der Optimal-Estimation-Ansatz stellt einen Kompromiss dar und man kann je nach Problemstellung mehr oder weniger Information über Temperatur und Gaskonzentration vorwärts hineinstecken oder aus dem Spektrum retrieven.

3.2.2 Die Unsicherheit im Temperaturprofil

Um zu entscheiden, wie weit das Temperaturprofil während der Invertierung angepasst (verbessert) werden sollte, hängt von der Güte der Information über das Temperaturprofil ab. Dies ist für jede Anwendung und jeden Standort unterschiedlich. Ein Beispiel hierfür ist der Algorithmus IMAP von Frankenberg et al. [2005]. Dieser wurde entwickelt zum Analysieren von infraroten Absorptionsspektren, die vom Spektrometer SCIAMACHY auf dem Satellit ENVISAT gemessen werden. Die Information über die Temperatur kommt aus Klimatologien und ist jeweils ein Mittelwertprofil. Wie weit gerade die eine oder die andere Klimatologie für das Spektrum zutreffend ist, wird aus dem Spektrum abgeleitet. Die Unsicherheit im Temperaturprofil wird als Differenzvektor von Klimatologien dargestellt. Das am Standort Zugspitze verwendete Temperaturprofil stammt aus einem Radiosondenaufstieg, der täglich um 12.00 Uhr in München stattfindet. Diese Profile repräsentieren das wahre Temperaturprofil zur Messzeit in Garmisch wesentlich besser als Reanalyse-Daten. Nur eine so gute Temperatur-Information ermöglicht eine höhenaufgelöste Information abzuleiten. Abweichungen zwischen angenommenem und wahren Temperaturprofil sind auf folgende Ursachen zurückzuführen:

1. Messfehler der Radiosonde
2. keine zeitliche Koinzidenz
3. Entfernung von Garmisch nach München

Der Messfehler der Radiosonde ist gegenüber den anderen beiden Effekten zu vernachlässigen. Die Fehler sind statistisch unabhängig und ihr Einfluss auf die retrievede Teilsäule mittelt sich heraus, wobei die Radiosonden eine höhere Auflösung als ein FTIR-Profil haben. Anders ist dies bei Fehlern auf Grund räumlicher und zeitlicher Distanz. Hier spielt die Dynamik der Atmosphäre die wichtigste Rolle. Diese wird in den mittleren Breiten durch planetare Wellen zum einen oder durch nicht ganz horizontalen Transport [Ehhalt et al., 1983] bestimmt. Die Periode solcher Wellen liegt in der Größenordnung von Tagen. Die Erwärmung der bodennahen Luft durch die Sonneneinstrahlung sorgt für eine stärkere Variation der Temperatur in der Grenzschicht. Die Zugspitze mit 2.964 km über NN ist jedoch fast immer außerhalb dieser Grenzschicht.

Die mathematische Beschreibung der Temperaturunsicherheit

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Abweichung vom verwendeten Temperaturprofil ist in erster Näherung eine Normalverteilung. Es gilt nun die Kovarianzmatrix zu konstruieren, die die Temperaturunsicherheit in den einzelnen Schichten und ihre Korrelationen beschreibt. Im Idealfall stünde ein großes Ensemble an Temperaturprofilpaaren zur Verfügung, jeweils das verwendete Radiosondenprofil und das wahre Temperaturprofil zeitgleich mit der Messung und über dem Messgerät. Es gab eine ähnliche Bedingung während der Airval-Kampagne im Herbst 2002, in der an 31 Tagen jeweils mittags 2 Radiosondenaufstiege in Garmisch stattfanden. Leider ist die statistische Aussagekraft von 31 Profilpärchen innerhalb eines stabilen Herbstmonats zu gering, um eine allgemeine Temperaturunsicherheit abzuschätzen. Die Tag-zu-Tag-Schwankung der Tropopausenhöhe am Hohen Peißenberg [Stein-

brecht et al., 1998] ist relativ groß im Vergleich zu jahreszeitlichen Variationen. Daraus folgt, dass ein wichtiger Beitrag zu den Differenzen im Temperaturprofil durch die Zeitdifferenz der FTIR-Messung in Garmisch und dem Radiosondenaufstieg in München entsteht. Diese Zeitdifferenz beinhaltet zusätzlich die Zeitverzögerung einer laufenden Schwerewelle oder eines nicht ganz horizontalen Transports der Luftmassen, die aus der Entfernung Garmisch bis München entsteht. Die Dynamik bewirkt, dass Temperaturen und ihre Schichten, die in München einer Höhe zugeordnet werden, sich in Garmisch in einer anderen Höhe befinden.

Die obige Überlegung motiviert die Konstruktion eines Ensembles von Tag-zu-Vortag-Temperaturdifferenzen. Eine ähnliche Abschätzung wurde von Barret et al. [2002] angewendet. Hier wurde die Variabilität von 5 aufeinander folgenden Tagen als Unsicherheit im Temperaturprofil interpretiert. Sinnvoll ist so eine Abschätzung nur außerhalb der Grenzschicht, wo kein Tagesgang ausgeprägt ist. Für die Stationen auf dem Zugspitzgipfel oder Jungfraujoch trifft dies zu. In einer frühen Arbeit zur Untersuchung der Variation von Gas-konzentrationen in der Stratosphäre [Ehhalt et al., 1983] wird auch die potentielle Temperatur als Eigenschaft eines Luftpakets mitbehandelt.

Ehhalt et al. leiten theoretisch her und bestätigen die Aussagen an Insitumessungen in der Stratosphäre, wie vertikale Gradienten von Gasprofilen oder von der potentiellen Temperatur und eine Mischungslänge, eine typische vertikale Versatzlänge „Displacementlength“ und die Variation in einer bestimmten Schicht, zusammenhängen. Hieraus kann auf eine Korrelation zwischen horizontaler und vertikaler Bewegung von Luftmassen und zeitlicher Varianz geschlossen werden. Der Temperaturfehler ist höhenabhängig und zeigt Korrelationen zwischen benachbarten Schichten. Die Reichweite dieser Korrelation ist durch die Größe des verschobenen Luftpakets und der Korrelation zu seiner Nachbarschicht gegeben. Die Datengrundlage zum Berechnen der Temperaturungenauigkeit stellen genau die 10 Jahre von Radiosondenaufstiegen dar, die auch in die Profilinvertierung eingehen. Für jeden FTIR-Messtag wird ein Differenzprofil Tag-Vortag bestimmt.

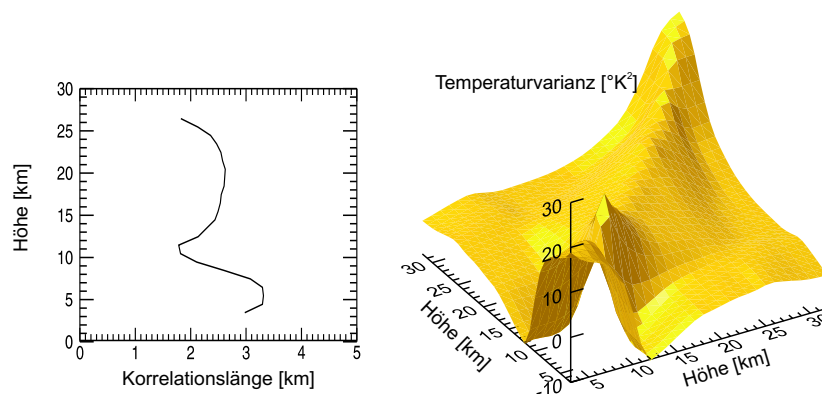


Abbildung 3.1: Links eine Korrelationslänge abgeschätzt aus den Tag-zu-Tag-Schwankungen. Rechts die Kovarianzmatrix der Tag zu Tag Veränderungen

Aus der konstruierten Profilschar von höhenaufgelösten Temperaturdifferenzen ergibt sich für jede Höhe eine Varianz und eine Korrelationslänge Abb.3.1. Diese wurde dadurch

bestimmt, dass aus den benachbarten Schichten der mittlere (oben/unten) Korrelationskoeffizient $Corr_{Nachbarn}(z)$ berechnet wurde und in eine gaussische Korrelationslänge übersetzt wird.

$$L_{corr}(z) = \frac{1 \text{ km}}{\sqrt{-\ln(Corr_{Nachbarn}(z))}} \quad (3.40)$$

Da die meisten Radiosonden nur eine Höhe von 30 km erreichen und die Information in den solaren Spektren auch nur knapp über 30 km reicht, ist es nicht möglich und auch kaum nötig, oberhalb von 30 km einen solchen Temperaturfehler zu berechnen. Die Abschätzung der Temperaturunsicherheit wird aus einem Ensemble von 24 Temperaturprofilen repräsentiert Abb.(3.2).

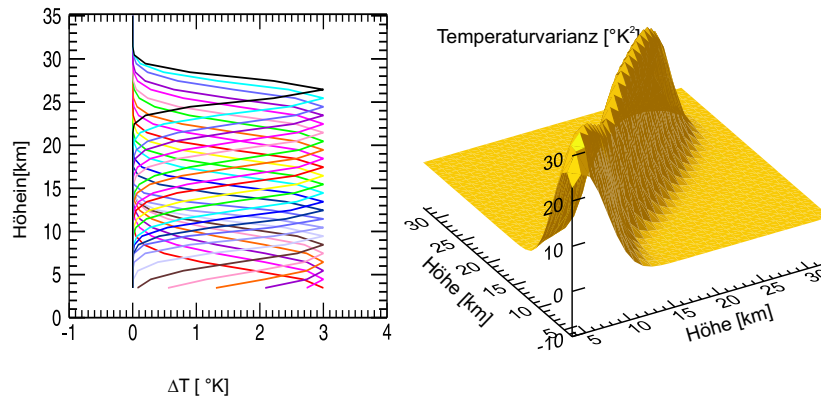


Abbildung 3.2: Links: Die Temperaturunsicherheit wird von 24 ΔT -Profilen beschrieben, jeweils mit gleicher maximaler Störung 3°K aber unterschiedlicher Korrelationslänge. Rechts: Die berechnete Kovarianzmatrix. Nahe der Tropopause hat die Korrelationslänge ein Minimum. Grund für die hohe Varianz in der Stratosphäre ist der große Gradient der potentiellen Temperatur.

Die Basis, die in Abb.3.2 (links) dargestellt ist, ist nicht orthogonal und die Matrix in Abb.3.2 (rechts) weicht etwas von der in Abb.3.1 ab. Eine vereinfachte Beschreibung der Temperaturunsicherheit ist aus zwei Gründen günstiger. Erstens beschreiben die Tag-zu-Tag-Schwankungen die Unsicherheit nur näherungsweise und zweitens ist die Auswirkung einer Temperatur-Fehlerstruktur nicht unbedingt linear. Wenn die Temperaturunsicherheit mit einer Kovarianzmatrix beschrieben wird, kann nicht rekonstruiert werden, ob eine besondere Häufigkeit oder eine besonders starke Amplitude eine Temperatur-Fehlerstruktur auszeichnet.

3.2.3 Die Auswirkung des Temperaturfehlers

In der Literatur gibt es mehrere Methoden um aus der Temperaturunsicherheit eine Unsicherheit im Profil abzuleiten. Barret et al. [Barret et al., 2002] simulieren Spektren vorwärts und retrieven mit einem typischen Temperaturfehler. Die Methode von Conner et al. [Connor

et al., 1995] definiert eine Temperatursensitivität

$$D_T = \frac{\partial \hat{x}}{\partial T} \quad (3.41)$$

Hieraus ergibt sich die Unsicherheit im Profilraum ausgedrückt mit einer Kovarianzmatrix:

$$S_{vmr,T} = D_T S_T D_T^T \quad (3.42)$$

Dies ist die von Rodgers [Rodgers, 1990] vorgeschlagene Behandlung von Modellparameterfehlern. Frank Hase präsentierte in seinem Vortrag auf dem NDSC-Treffen ein Programm, das für den Retrievalcode PROFFIT eine komplette Fehleranalyse durchführt. Er entscheidet sich gegen die Berechnung einer Sensitivitätsfunktion, da die Berechnung der partiellen Ableitungen $\frac{dy}{dT}$ nicht analytisch möglich ist [Hase, 2005].

Eine weitere Technik, die Auswirkung falscher Temperaturprofile auf das Retrieval auszurechnen, ergibt sich aus der Arbeit von von Clarmann und Grabowsky [v.Clarmann et al., 2001]. Diese führen eine generalisierte S_y -Matrix ein, die nicht nur die Abweichung der Simulation des wahren Zustandes auf Grund von Rauschen, sondern auch auf Grund der systematischen Vorwärtsparameterfehler in den Raum des Absorptionsspektrums beschreibt.

$$\vec{y}_{obs} = \vec{y}_{theo} + \vec{\epsilon}_{random} + \vec{\epsilon}_T \quad (3.43)$$

Die Gainmatrix $G = \frac{\partial \vec{x}_{ret}}{\partial \vec{y}}$ beschreibt, wie sensitiv das Retrieval auf eine Änderung im Spektrum reagiert. Für ein Retrieval ergibt sich somit folgender Fehler:

$$\Delta \vec{\epsilon}_x = G(\vec{\epsilon}_{random} + \vec{\epsilon}_T) \quad (3.44)$$

Die Kovarianzmatrix hieraus lautet:

$$S_{random,T} = \langle G(\vec{\epsilon}_{random} + \vec{\epsilon}_T)(\vec{\epsilon}_{random} + \vec{\epsilon}_T)^T G^T \rangle = G S_y G^T \quad (3.45)$$

$$S_y = \langle (\vec{\epsilon}_{random} + \vec{\epsilon}_T)(\vec{\epsilon}_{random} + \vec{\epsilon}_T)^T \rangle = \langle \epsilon_{random}^2 \rangle_{diag} + \underbrace{\langle \vec{\epsilon}_T \vec{\epsilon}_T^T \rangle}_{S_{yT}} \quad (3.46)$$

Wobei in unserem Fall S_{yT} folgendermaßen konstruiert wird: Es wird jeweils eine Vorwärts-simulation mit und ohne einen typischen $\delta \vec{T}_i$ -Temperaturfehler durchgeführt und die Differenz der beiden Spektren gebildet.

$$\Delta y_i = F(\vec{x}_{ret}, \vec{T} + \Delta \vec{T}_i) - F(\vec{x}_{ret}, \vec{T}) \quad (3.47)$$

Die Struktur wird jeweils mit der Wahrscheinlichkeit $P(i)$ gewichtet, welche die Häufigkeit für das Auftreten genau dieses Temperaturfehlers beschreibt.

$$S_{yT} = \sum_{i=1}^{24} P(i)^2 \Delta y_i \Delta y_i^T = \sum_{i=1}^{24} \Delta \tilde{y}_i \Delta \tilde{y}_i^T \quad (3.48)$$

Der reine Temperaturfehler kann mit der S_T -Matrix charakterisiert werden.

$$S_T = G S_{yT} G^T \quad (3.49)$$

Die drei vorgestellten Verfahren zum Abschätzen des Temperaturfehlers haben verschiedene Vor- und Nachteile. Bei dem von Barret et al. benutzten Verfahren muss nicht linearisiert werden [Barret et al., 2002]. Bei der von Connor angewendeten Methode einer Temperatursensitivitätsmatrix kann man leicht im Nachhinein die Temperaturunsicherheit anpassen [Connor et al., 1995]. Bei der Methode von v.Clarmann müssen nur Vorwärtssimulationen durchgeführt werden. Es ist nicht nötig, Retrievals an simulierten Spektren durchzuführen [v.Clarmann et al., 2001]. Es ist somit möglich, ohne allzu großen Rechenaufwand, für jedes Profil-Retrieval diesen Temperaturfehler mitzuberechnen. Dies ist für eine spätere Verwendung des Ergebnisses der Invertierung sehr wünschenswert.

Die Höhenauflösung mit Temperaturfehler

Am Beispiel von N_2O kann man sehen, dass der Temperaturfehler auch bei einer Schicht bzw. einem Gesamtsäulen-Retrieval eine Rolle spielt. Um die Auswirkungen des Temperaturfehlers auf die Aussagekraft höhen aufgelöster Gaskonzentrationsprofile zu untersuchen, wird die Fehler-Kovarianzmatrix der Temperaturunsicherheit genauer betrachtet. Man kann

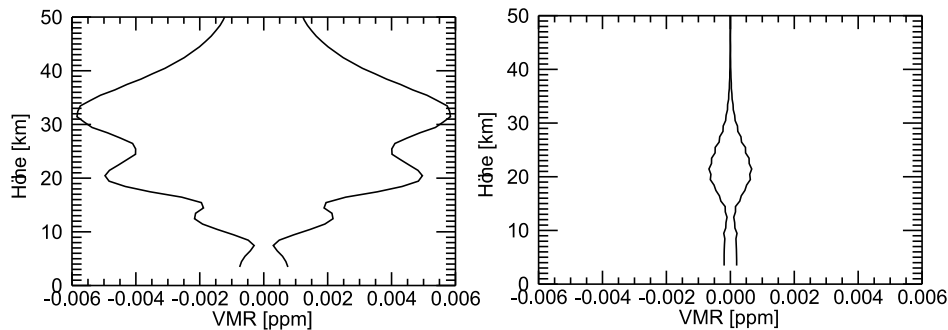


Abbildung 3.3: Temperaturfehler-Kovarianzmatrix S_T berechnet für eine N_2O -Profil-Invertierung. Dargestellt ist $\pm\sqrt{\text{Diagonalelemente}(z)}$ von S_T für zwei Retrievalstrategien: Links: UFTIR-Zugspitze (S_a und Aprioriprofil); rechts: zwei-Parameter-Retrieval

in Abbildung 3.3 sehen, dass die Diagonale der Fehlermatrix oszillierende Strukturen zeigt. Dies bedeutet, dass eine Fehleinschätzung in einer Höhe durch eine Fehleinschätzung in einer anderen Höhe kompensiert wird. Dies ist gut für ein Gesamtsäulenretrieval, aber fatal für die Höhenauflösung. Es ist bekannt, dass sich aus einem einzigen, über die ganze Atmosphäre aufintegrierten Spektrum ein Profil rekonstruieren lässt, das zwar große Unsicherheiten in jeder Schicht zeigt, diese jedoch bei der Aufintegration zu einer Gesamtsäule sich kompensieren. Solche Oszillationsfehler werden von den Eigenvektoren der S_T -Matrix beschrieben. So erklären sich genau die Strukturen, die oft bei zu geringer Regularisierung im retriervten Profil auftreten und „Oszillation“ genannt werden. Abb. 3.4 zeigt jeweils ein Ensemble von Profilen; schwarz mit dem aktuellen Temperaturprofil und grün mit einem falschen Temperaturprofil. Falsche Temperaturprofile führen zu Oszillationen.

3.2.4 Die Kompensation des Temperaturfehlers

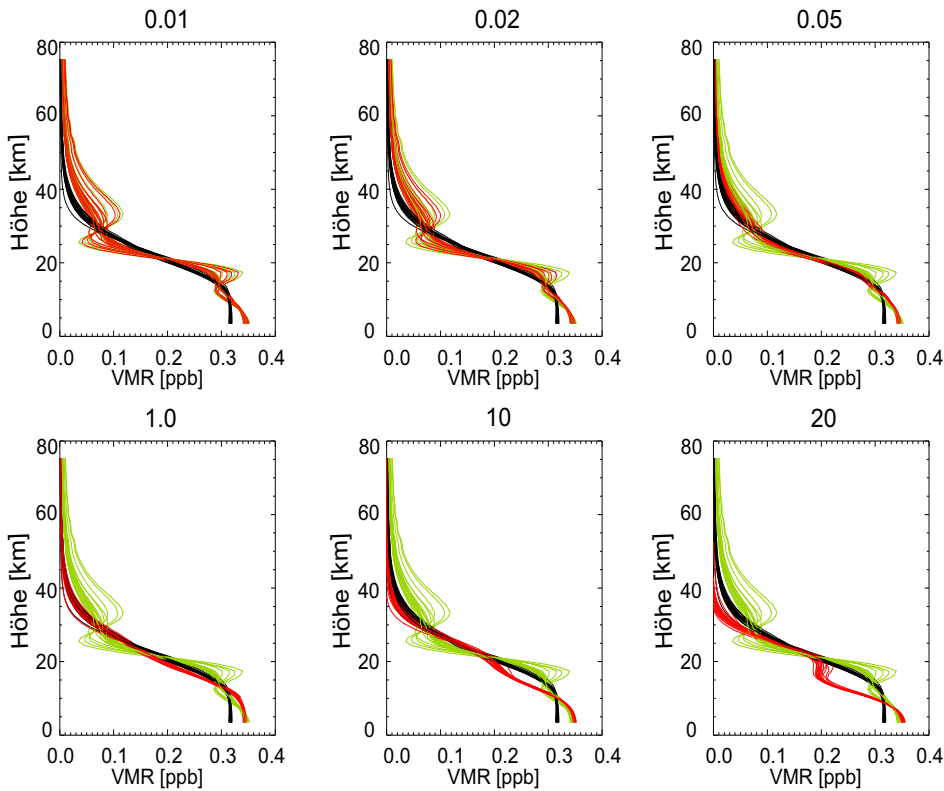


Abbildung 3.4: Effekte einer generalisierten S_e -Matrix. Schwarz N_2O -Profile rekonstruiert aus Spektren des 5.5.03 einer diagonalen S_e -Matrix. Grün wie schwarz: aber mit dem Temperaturprofil eines anderen Tages retrievt. Diese 13 Profile sind in allen Abbildungen gleich. Die roten Profile sind wie die grünen mit einem falschen Tempertaturprofil ausgewertet worden, aber jeweils mit einer unterschiedlichen generalisierten S_e -Matrix. Die S_e -Matrix wurde jeweils mit $P_i = 0.01, 0.02, \dots, 20$ gemäß Gleichung 3.50 konstruiert.

Der Fehler in Abb. 3.4 grün versus schwarz ist übertrieben. Trotzdem sind genau diese „Oszillationen“ der Informationsgewinn in FTIR-Spektren. Das Fazit daraus ist entweder der Verzicht auf Höhenauflösung oder falsche Temperaturprofile zu selektieren und zu verbessern. Hier greift die Philosophie des Bayschen Ansatzes sehr gut. Es stellt sich die Frage, wie genau ist jeweils die Größe bekannt, über was kann man neue Informationen aus einem Spektrum bekommen? Frankenberg et al. [2005] wählte als zusätzliche Größe zu einer Methan-Gesamtsäule das „Zutreffen“ der einen oder anderen Temperatur-Klimatologie.

Abb.3.4 zeigt, was auch aus den Werten der Tabelle 3.3 geschlossen werden kann: Ein falsches Temperaturprofil führt zu einem systematischen Fehler. Der OE-Ansatz sieht vor, unplausible Abweichungen im Profil durch Regularisierung zu vermeiden. Damit hat ein falscher Temperaturwert in einer Schicht Einfluss auf die Konzentrationen in allen Höhen. Ist eine Größe von wichtiger Bedeutung und nicht genau genug vorherbestimmt, sollte sie auch aus dem Spektrum mitbestimmt werden. Dies ist prinzipiell möglich, aber in dem Re-

trievalcode SFIT2 nicht vorgesehen. Um eine Größe mitzubestimmen, muss in jedem Schritt für jede Wellenzahl eine Ableitung des Spektrums nach der Temperatur in einer Schicht berechnet werden. Dies ist analytisch schwer möglich [Hase, 2005]. Eine andere Möglichkeit beruht auf der theoretischen Arbeit von v.Clarmann et al. [2001]. In dieser Arbeit zeigen sie, dass innerhalb eines linearen Bereichs, ein Fitparameter wie die Temperatur, in den Vektorraum des Spektrums abgebildet wird, ohne Einfluss auf die anderen Parameter zu nehmen. Es werden eine oder mehrere Variablen, die bei der Invertierung bestimmt wurden, eliminiert. Der Preis, den man für den vereinfachten kürzeren Retrieval-Vektor zahlen muss, ist die volle generalisierte S_e^{-1} . Im Retrievalprogramm SFIT2 konnte man die Option einbauen, mit einer generalisierten S_e^{-1} -Matrix zu rechnen. Für eine N_2O -Auswertung (INSB-Bereich, UFTIR-Strategie) wurde eine Studie vorgenommen und Spektren vom 5.5.03 mit einem Temperaturprofil vom 13.1.03 invertiert. Dafür wurden verschiedene S_e -Matrizen konstruiert. Die generalisierte Matrix ergab sich entsprechend Gl.3.50. In der Studie Abb.3.4 wurde mit jeweiliger S_e mit einer konstanten Diagonalen (Signal-Rausch-Verhältnis von 500) und einer Temperatur-Fehlerstruktur im Spektrum, die dem echten Temperaturfehler $d\vec{y}_T = \vec{F}(\vec{x}_{ret}, \vec{T}(13.1.03)) - \vec{F}(\vec{x}_{ret}, \vec{T}(5.5.03))$ entspricht, gerechnet.

$$S_e = S_{e\text{Diagonale}} + P(i)^2 d\vec{y}_T d\vec{y}_T^T \quad (3.50)$$

Der Parameter $P(i)$ wurde durchgespielt. Die Studie zeigt drei Dinge:

- Durch eine vernünftige Fehlerabschätzung können die Oszillationen im Profil geglättet werden.
- Eine Überkompensation durch zu große Fehlerabschätzung führt wieder zu Oszillationen.
- Für N_2O führt ein falsches Temperaturprofil, auch bei vernünftiger Fehlerabschätzung, zu falschen Konzentrationen in der unteren Troposphäre. Die Information im Spektrum ist begrenzt. Wissen über das Temperaturprofil ist notwendige Voraussetzung zur Bestimmung der N_2O -Konzentration in der Troposphäre.

Die Konstruktion der S_e^{-1}

Im Sinne der optimalen Schätzung sollte die beste geschätzte Temperatur-Unsicherheit und das wahre Signal-Rausch-Verhältnis Grundlage zu der im Algorithmus verwendeten S_e^{-1} sein. Dazu muss die S_e wie sie in Kapitel 3.2.3 konstruiert wurde, invertiert werden. Um numerische Unsicherheiten und zu großen Rechenaufwand zu vermeiden, wird hierfür die Information, wie die S_e konstruiert wurde, mitverwendet. Der Ansatz unterscheidet sich minimal von der vorgeschlagenen Woodbury-formula [Press et al., 1989], [v.Clarmann et al., 2001]. Hier wurde die Gleichung 3.50 beidseitig mit $S_e^{-\frac{1}{2}}$ multipliziert, somit ergibt sich ein \tilde{S}_e .

$$\tilde{S}_e = 1 + \sum d\vec{y}_i d\vec{y}_i^T \quad (3.51)$$

und für $d\vec{y} = S_e^{-\frac{1}{2}} \tilde{\delta}\vec{y}$.

Mit dem Orthonormierungsverfahren nach Erhard Schmidt wird eine neue normierte orthogonale (N ist die Anzahl der verwendeten Temperatur-Differenzen) N -elementige Basis $d\vec{s}_i$ mit $i = 1 \dots N$ konstruiert. Hierbei gilt: $s_i \equiv d\vec{s}_i^T \sum d\vec{y}_j$

$$\tilde{S}_e^{-1} = (1 + \sum d\vec{s}_i s_i d\vec{s}_i^T)^{-1} = 1 - \sum d\vec{s}_i \frac{s_i}{(1 + s_i)} d\vec{s}_i^T \quad (3.52)$$

Die aufwändigste Rechnung ist somit die Vorwärtssimulation, um $\vec{F}(\vec{x}_{ret}, T + \Delta T_i)$ zu erzeugen. Aus den synthetischen Spektren, die immer um den best-geschätzten Zustand berechnet werden, kann dann sowohl die S_e wie auch die S_e^{-1} berechnet werden. Für N_2O und den im UFTIR-Projekt bestimmten Satz von Microwindows konnte leider keine wesentliche Verbesserung der Profilinvertierung erreicht werden. Trotzdem ist dieses Konzept im Sinn der besten Schätzung notwendig und ermöglicht neu eine Optimierung der Mikrowindows. Stärkere Temperaturabhängigkeit einer Linie ist nicht mehr ein Ausschlusskriterium. Die Auswahl der MWs ist jetzt nur noch ein Problem der Effizienz [v.Clarmann et al., 2001].

3.3 Die Apriori-Kraft, ein Maß für Beeinflussung

3.3.1 Die Validierung des Vorwissens mittels der Apriori-Kraft

Die OE-Theorie ist sehr gut geeignet, einen Zustand zu schätzen. Möchte man jedoch Daten auswerten, um einen klimarelevanten Mittelwert oder einen Trend zu berechnen, wird dies problematisch. Es ist am Beispiel eines eindimensionalen Problems offensichtlich, dass eine Auswertung mit Apriori-Wissen einen möglichen Trend dämpfen wird. Wie man diesen Effekt berechnet und beseitigt, wird in diesem Kapitel beschrieben.

In Kapitel 2 wurde gezeigt, wie der Bayes-Ansatz unter den Annahmen von Gaussverteilungen darauf hinausläuft, eine Kostenfunktion zu minimieren [Rodgers, 2000]. Diese Kostenfunktion beinhaltet die bekannten zwei Terme:

$$cost = \underbrace{\left| (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret})) S_e^{-1} (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret})) \right|}_1 + \underbrace{\left| \vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr} S_a^{-1} \vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr} \right|}_2 \quad (3.53)$$

Der Retrieval-Algorithmus gibt den Zustand an, für den folgende Gleichung erfüllt ist:

$$0 = \nabla cost$$

$$\Rightarrow \nabla \left| (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret})) S_e^{-1} (\vec{y}_{obs} - \vec{F}(\vec{x}_{ret})) \right| = -\nabla \left| (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr}) S_a^{-1} (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr}) \right| \quad (3.54)$$

Der 2. Term wird als „Apriori-Kraft“ definiert.

$$\vec{F}_{apriori} = -\nabla \left| (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr}) S_a^{-1} (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr}) \right| \quad (3.55)$$

$$\vec{F}_{apriori} = -2S_a^{-1} (\vec{x}_{ret} - \vec{x}_{apr}) \quad (3.56)$$

Die „Apriori-Kraft“ (Gl.3.56) hängt ausschließlich von der Regularisierung und dem retriervten Zustand ab. Die Aufgabe des Regularisierungsterms ist, zu verhindern, dass weißes Rauschen oder auch kleine Fehler im Temperaturprofil zu auffällig unplausiblen Profilen mit „Oszillationen“ führen. Die Apriori-Kraft wirkt genau so einer „Oszillation“ entgegen und hat selbst „oszillationsartigen“ Strukturen, wie sie in Abbildung 3.5 zu sehen sind.

Unter der Annahme, dass nur das weiße Rauschen die Regularisierung nötig macht, ist zu erwarten, dass sich die Apriori-Kraft im Mittel herauskürzt. Tut sie dies nicht, ist das ein Hinweis, dass es eine systematische Fehlerquelle gibt. Entweder sind Parameter im Vorwärtsmodell oder das Apriori-Wissen falsch. Berechnet man aus einem retriervten Profil eine Größe, z.B. eine Teilsäule $f_{Teil}(\vec{x})$, hat man auch einen Apriori-Einfluss. Aus der einfachen Überlegung, wie ändert sich die Größe, wenn man der Apriori-Kraft nachgibt, folgt:

$$AE = (\nabla f_{Teil}(\vec{x}_{ret}))^T \cdot \vec{F}_{apriori} \quad (3.57)$$

Wenn zum Beispiel die berechnete Größe $f_{Teil}(\vec{x}_{ret}) = a_{teil}^T \cdot \vec{x}_{ret}$ ist und a_{teil}^T ein Teilsäulenoperator, wie er in Kapitel 5 beschrieben wird, kann mit Gl.3.56 der Apriori-Einfluss so berechnet werden:

$$AE = -2a_{teil}^T \cdot S_a^{-1} \cdot \vec{x}_{ret} \quad (3.58)$$

Möchte man an retriervten Profilen Korrelationen untersuchen, ist es besonders notwendig, den Apriori-Einfluss auf diese Korrelation zu quantifizieren.

Ein Beispiel wäre die Untersuchung von Konzentrationen in der Strato- und der Troposphäre. Unabhängig ob retriervte Zustände eine Korrelation bzw. Antikorrelation zeigen, kann durch den Retrieval-Algorithmus diese (Anti-) Korrelationen erzwungen oder gedämpft werden. Um so einen systematischen Einfluss zu quantifizieren, ist es nötig, den Apriori-Einfluss auf die Größe

$$f_{Korrelation}(\vec{x}_{ret}) = (a_{trop}^T \cdot \vec{x}_{ret}) * (a_{strat}^T \cdot \vec{x}_{ret}) \quad (3.59)$$

zu quantifizieren. Nur wenn dieser Ausdruck im Mittel eines großen Ensembles an retriervten Profilen verschwindet, kann man eine gemessene Korrelation als ehrliches Ergebnis betrachten.

Da die Apriori-Kraft sowohl zur Diagnostik eines einzelnen Profils als auch eines Ensembles angewandt werden kann, wird deutlich, dass sie einerseits eine Erweiterung zur Diagnostik mit einem Averaging Kernel, andererseits eine Erweiterung der χ^2 -Betrachtung darstellt.

$$\Delta \vec{x}_{ret} = \underbrace{A \Delta \vec{x}_{true}}_1 + \underbrace{G \vec{\epsilon}_y}_2 \quad (3.60)$$

Es wurde erläutert, dass der erste Term stark von der Regularisierung und den Modellannahmen über die Atmosphäre abhängt. Der zweite Term ist den übrigen Fehlern gewidmet. Die Gain-Matrix ist jedoch auch abhängig von den Modellannahmen. ($G = (K^T S_e^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_e^{-1}$) Sie beschreibt, wie das retriervte Profil auf ein verändertes Spektrum reagiert.

Im Gegenzug zur Diagnostik mit dem Averaging Kernel ist die χ^2 -Methode etabliert [Schneider et al., 2006]. Dies kommt dem Apriori-Kraft Konzept relativ nahe. Hier wird aposteriori verglichen, ob die Statistik der Ergebnisse mit dem Apriori-Wissen konsistent ist. Für die Überprüfung der Auswirkung der Regularisierung an Hand eines großen Ensembles von Retrievals ist die Apriori-Kraft besonders gut geeignet. Der Vorteil ist ihre Richtung: Hier wird gezeigt, in welche Richtung das Retrieval beeinflusst wird. Die χ^2 -Methode beschreibt nur wie gut eine Annahme erfüllt ist.

3.3.2 Die Apriori-Kraft als Indikator für Fehler im Vorwärtsmodell

Die erste Erkenntnis, die sich auf Grund der Betrachtung der Apriori-Kraft ergab, war die Tatsache, dass die Fehler im Temperaturprofil für das Ableiten von N_2O -Profilen entscheidend sind. Beim chronologischen Sichten der Apriori-Kräfte fiel auf, dass erst bei einem Wechsel von einem Tag zum nächsten eine deutlich andere Struktur entsteht.

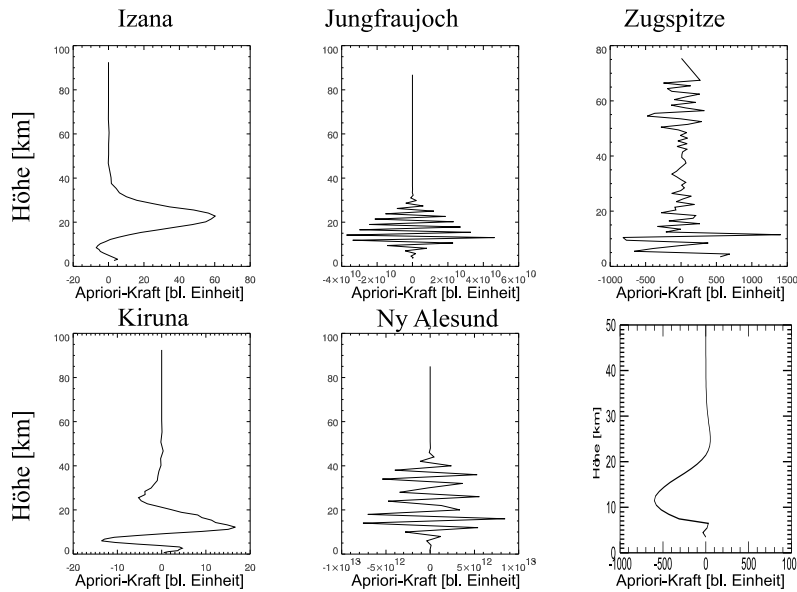


Abbildung 3.5: Apriori-Kräfte des UFTIR Konsortiums. Verschiedene Regularisierungen: Kiruna/Izana (Tikhonov); Ny Alesund und Jungfraujoch (OE); Zugspitze: Oben: OE-Tikhonov-Mischform, unten: parameterisiert

Ist das Temperaturprofil im Vorwärtsmodell falsch, führt dieser Defekt zu einer Oszillation, es sei denn, die Regularisierung ist so stark, dass die Oszillation geglättet wird. In diesem Fall ist die Regularisierung im Sinn von Bayes korrekt. Trotzdem zeigen systematische Strukturen der Apriori-Kraft einen Defekt an. Hier ist es nötig, dieses Diagnose-Werkzeug anders zu definieren. Wir können einfach die linke Seite der Gl.3.54 betrachten und erhalten:

$$\vec{F}_{\text{apriori}} = -2\nabla_{x_{\text{ret}}} F(\vec{x}_{\text{ret}}) \cdot S_e^{-1}(\vec{y}_{\text{obs}} - \vec{F}(\vec{x}_{\text{ret}})) = 2 \cdot K^T \cdot S_e^{-1} d\vec{y} \quad (3.61)$$

Die verallgemeinerte Apriori-Kraft entsteht dadurch, dass das Residuum im Spektrum mit $K^T \cdot S_e^{-1}$ in den Parameterraum abgebildet wird. Ist das verwendete Apriori-Wissen korrekt, gibt es aber einen Fehler in den Modellparametern, zum Beispiel eine falsche Linienstärke, führt dies zu einem Apriori-Einfluss, der im Mittel nicht verschwindet. Theoretisch kann man iterativ den falschen Modellparameter korrigieren, bis der resultierende Apriori-Einfluss klein genug wird.

Diese Größe birgt viele Möglichkeiten für die Datenanalyse bodengestützter solarer Infrarotspektroskopie. Eine Mittelung vieler Spektren führt dazu, dass das Signal-Rausch-Verhältnis so gut wird, dass viel mehr Information als 2, 3 oder 4 unabhängige Zahlen abgeleitet werden könnten. Nur müssen diese Spektren gleichzeitig gemessen werden, gleicher Sonnenzenitwinkel, gleicher Zustand von Atmosphäre und Instrument vorausgesetzt. Der Kompromiss besteht aus der Mittelung von Scans innerhalb von einer halben Stunde. Nun ist es möglich, mit Hilfe der neu definierten Größe die uninterpretierten Strukturen im Spektrum, in den Profil- bzw. Parameterraum zu übertragen, um sie dort zu mitteln, und somit über Parameter, die sich langsam entwickeln, Informationen zu erhalten.

Kapitel 4

Höhenaufgelöste Trends von O_3 , N_2O und CH_4 am Standort Zugspitze

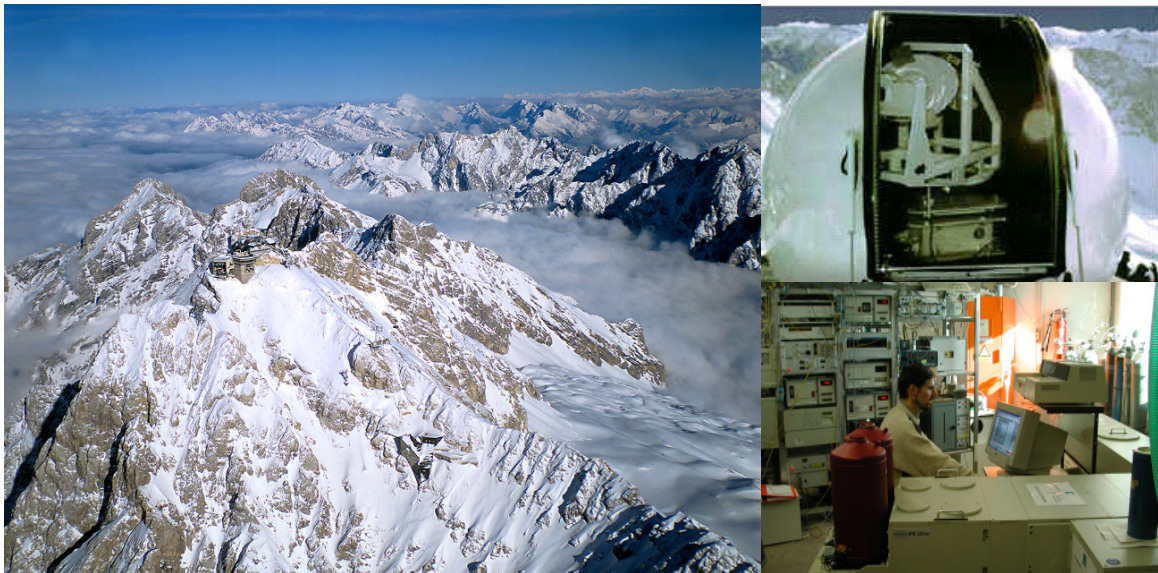


Abbildung 4.1: Die Solar-FTIR-Messtation Zugspitze (ein Hauptstandort des NDSC Messnetzes). Links: Der Zugspitzgipfel oberhalb einer Wolkenschicht. Rechts: oben: die Kuppel mit dem Solartracker; unten: das FTIR-Gerät. Für eine $OPD_{max} = 4.86$ m wird ein 2.5 m langer Arm benötigt.

Seit 1995 werden am Standort Zugspitze solare Infrarotspektren gemessen. Das Spektrometer ist ein Bruker IFS 120 HR. Dieses Fouriertransform-Spektrometer hat eine maximale OPD von 4.86 m und kann Spektren mit einer Auflösung von 0.002 cm^{-1} aufnehmen. Zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Halbleiterdetektoren (INSB, MCT) ermöglichen, zusammen mit der Auswahl von mehreren Eingangsfilttern, ein optimiertes Signal-Rausch-Verhältnis für verschiedene Wellenzahlenbereiche von $700 - 4500 \text{ cm}^{-1}$. Routinemäßig werden mehrere Einzelscans gemittelt, so dass solare Absorptionsspektren für ein Zeitinter-

vall von ca. 10 Minuten ein typisches Signal-Rausch-Verhältnis von besser als $SNR = 2000$ haben. Durch die Lage, 2964 m über NN auf dem höchsten Berg Deutschlands, ist es möglich, den ganzen Tag ohne Abschattung, Spektren bis zu einem Sonnen-Zenit-Winkel von über 90° zu messen. Der Zugspitzgipfel ist häufig wolkenfrei (Abb.4.1), während in den Tälern noch Wolken hängen. Dies spiegelt sich in den vielen Messtagen im Jahre 2003 wieder. Eine hohe Lage hat zudem den Vorteil, dass ein großer Teil des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre unterhalb der Messstation ist. Der Wasserdampfgehalt der Luft ist sehr variabel und nimmt stark mit der Höhe ab. In vielen spektralen Bereichen ist eine Absorptionssignatur von Flanken einer Wasserlinie zu finden. Für manches Gas ist der wichtigste Standortvorteil, dass die Zugspitze im Winter nahezu immer ausserhalb und im Sommer nicht weit innerhalb der bodennahen Grenzschicht liegt [Vogelmann, H., 2005], [Vergeiner und Dreiseitl, 1987], [Rampanelli et al., 2004]. Die Messungen und Zeitserien sind somit repräsentativ für die globale Atmosphäre und Änderungen in ihr.

4.1 Die O₃-Langzeitserie am Standort Zugspitze

Es wurden über 3000 solare Infrarotspektren in dem Wellenzahlenbereich um 1000 cm⁻¹ analysiert und eine Zeitreihe der vertikalen Ozon-Konzentrationsverteilung von 1995 bis 2006 erstellt. Bei einer genauen Analyse der Zeitentwicklung in der vertikalen Konzentrationsverteilung konnte die Auswirkung der quasi zweijährigen oszillierenden Zirkulation QBO (Quasi-Biennale-Oscillations) sichtbar gemacht werden. Die Visualisierung der QBO zeigt, dass Zeitreihen bodengestützter solarer Infrarotspektren ein deutliches Signal über eine langfristige Veränderung der vertikalen Ozonkonzentrationsverteilung liefern können. Trotz der demonstrierten Genauigkeit zeigte sich kein signifikanter Trend in der Ozonverteilung.

4.1.1 Die Bedeutung von O₃ für die Atmosphäre

Die Ozonschicht ist notwendig für Leben auf der Erde. Das Spurengas absorbiert in der Stratosphäre nahezu die gesamte solare UV Strahlung. Zweitens kontrolliert Ozon über die UV-Absorption in der Stratosphäre die Temperatur für ein Strahlungsgleichgewicht in der Atmosphäre [Roedel, 2000]. Drittens ist Ozon chemisch sehr aktiv, so dass es auch die Konzentrationen anderer Spurengase kontrolliert. Zudem ist es eines der vier wichtigsten Treibhausgase.

4.1.2 Die O₃-Verteilung

Die Ozonkonzentration wird in erster Linie durch ein Gleichgewicht aus Photosynthese und photolytischer Spaltung geregelt (Chapmanzyklus) [Chapman, 1930]. Um die Ozonverteilung (Abb.4.2) und dessen Variabilität und Trends zu verstehen, müssen viele andere Mechanismen berücksichtigt werden. Besonders wichtig sind die Reaktionszyklen mit NO_x [Crutzen, 1972] und Cl [Rowland und Molina, 1975]. Diese Ozon abbauenden Reaktionen sorgen dafür, dass sich im Mittel eine deutlich niedrigere Ozonkonzentration einstellt. Der Anstieg

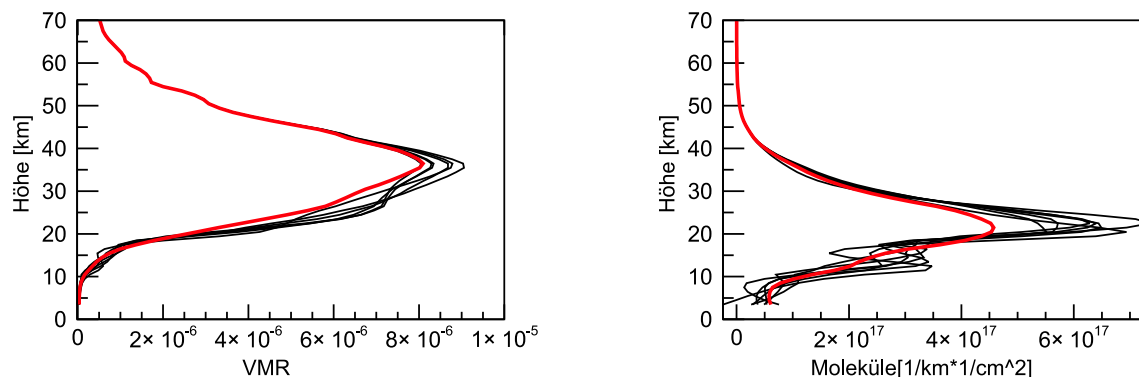


Abbildung 4.2: Ozonprofile, retrieved (schwarz) am 25.3.1996; rot ist jeweils das Aprioriprofil. Für Profile in VMR befindet sich das Maximum in der Stratosphäre höher als bei der Darstellung in Anzahl der Moleküle pro Schicht.

dieser Substanzen ist anthropogen verursacht [IPCC Special Report]. Die verstärkte Produktion der FCKWs ab 1960 und das so in die Stratosphäre gelangte Chlor war für das Ozonloch verantwortlich [Rowland und Molina, 1975]. Eine Ausdünnung der Ozonschicht konnte deutlich an mehreren Standorten nachgewiesen werden, erstmalig 1992 auf der Südhalbkugel [Seckmeyer und McKenzie, 1992]. Es wurden Anstrengungen unternommen, um die anthropogen verursachte Zunahme von Chlor in der Stratosphäre zu bremsen. So wurde 1990 im Montreal-Protokoll ein Verbot der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) festgesetzt. Gleichzeitig versucht man die durch auf Photosmog begünstigte Zunahme von Ozon in der Troposphäre einzuschränken.

An dem stratosphärischen Reservoirgas HCL und anderen Chloriden konnte mit 10 Jahren Zeitverzögerung eine Umkehr in der Zunahme der FCKWs in der Stratosphäre beobachtet werden [Rinsland et al., 2003]. In wieweit sich die stratosphärische Ozonschicht auf Grund dieser Maßnahmen erholt, wird von vielen Forschungsgruppen beobachtet; sowohl mit theoretischen Modellen wie auch mit verschiedenen Messverfahren. Das Ausdünnen der Ozonschicht wird durch den Trend in den Treibhausgasen verstärkt. Der Treibhauseffekt der troposphärischen Spurengase sorgt nicht nur dafür, dass sich die Erde und Troposphäre erwärmt, sondern sorgt gleichzeitig für eine Abkühlung in der Stratosphäre [IPCC Special Report]. Bei ca. -80°C können polare stratosphärische Wolken (PSCs) entstehen [Fiocco et al., 1997]. Diese Wolken spielen eine entscheidende Rolle beim Ausbilden des Ozonlochs über dem Südpol. An der Oberfläche dieser Wolken wird aus den Chlor-Reservoirgasen Salzsäure und Chlornitrat wieder Chlor freigesetzt. Dieses trägt erneut zum katalysatorischen Abbau von Ozon bei. Für das Entstehen solcher PSCs sind tiefe Temperaturen und Wasserdampf Voraussetzung. Ein Mechanismus, um Wasserdampf in die Stratosphäre zu bringen, ist der Transport von CH_4 in diese Höhe. Dort wird bei der Reaktion mit OH ein Wassermolekül frei gesetzt. Eine zusätzlich verbesserte Bedingung haben die PSCs durch das nachgewiesene Abkühlen der Stratosphäre, so dass sie in Zukunft auch auf der Nordhalbkugel verstärkt auftreten könnten.

Die Vielfalt der Mechanismen, die Ozon produzieren und abbauen, sorgt dafür, dass die Trends sowohl jahreszeitabhängig als auch höhenabhängig sind. Transportphänomene, Zirkulationsmuster [Zawodny und McCormick, 1991], wie quasi zweijährige Oszillationen (QBO) [Brunner et al., 2006a] und Vulkanausbrüche sowie der 11-jährige Zyklus der Sonnenaktivität [Steinbrecht et al., 2004], [Douglass et al., 1985] haben Einfluss auf die Konzentrationen und müssen bei einer Trendanalyse berücksichtigt werden [Logan, 1994]. Die wichtigsten Prozesse für den Ozonkreislauf in der Troposphäre sind folgende [Mohnen et al., 1993]: Photochemische Produktion in den Tropen, Fluss zu den Polen durch globale Zirkulationsmuster, Ozon-Intrusionen in die Troposphäre durch verschiedene Transport- und Mischprozesse sowie Photochemische Ozonbildung innerhalb der Grenzschicht und Ozonabbau an der Erdoberfläche.

4.1.3 Die zeitliche Entwicklung von O₃

Die Ozonkonzentration in unterschiedlichen Höhen wird auf verschiedene Weise gemessen. Auf der Oberfläche liefern Insitumessgeräte kontinuierliche Messdaten. Brewer-Ozonsonden liefern vertikale Profile bis in eine Höhe von 30 km. In der Troposphäre und auch Stratosphäre können LIDAR-Systeme vertikale Profile bis in eine Höhe von 15 km oder auch Profile in Höhen von 15-50 km liefern [Steinbrecht et al., 2006]. Passive Fernerkundungsverfahren liefern Informationen über Ozon bis 40 km (Infrarotspektrometrie) und von 20 km bis 80 km (Mikrowellenradiometrie). Zeitreihen der Ozon-Gesamtsäule basieren auf FTIR und UV-Radiometer Daten. Insitumessgeräte auf Passagierflugzeugen bestimmen Korrelationen von Ozon mit Konzentrationen anderer Moleküle [Zahn et al., 2004] und seit 1979 wird von Satelliten flächendeckend die Gesamtsäule von Ozon gemessen.

Auf der Datengrundlage von Ozonsonden bestimmte Logan den Trend in der vertikalen Verteilung von Ozon [Logan, 1994], [Logan et al., 1999]. Hier wurde ein positiver Trend von ca. 10%/10 Jahre in der Troposphäre und ein negativer Trend von ca. -5%/10 Jahre in der Stratosphäre festgestellt. Der Insitu-Trend aus Messungen auf der Zugspitze und auf dem Wank beträgt für 1990-2000 4%/10 Jahre [Scheel, 2000]. Im Jahr 2000 wurde in der Ozon-Gesamtsäule eine Umkehr gefunden [Weatherhead et al., 2000].

Steinbrecht et al. [2006] analysierten die Langzeitserien von stratosphärischem Ozon gemessen an verschiedenen Standorten mit unterschiedlichen Instrumenten. Die Ergebnisse bestätigen unter Berücksichtigung von Sonnenaktivität, Zirkulationsmuster und weiteren Störungen die positive Nachricht, dass sich der negative Trend der Ozonkonzentration zwischen 35-45 km über dem Hohen Peißenberg von $-5.88 \pm 0.82\%/10$ Jahre im Zeitraum 1979 bis 1996 auf nur mehr $-2.49 \pm 2.77\%/10$ Jahre verbessert hat. In Lauder in der südlichen Hemisphäre änderte sich der Trend von früher $-7.77 \pm 0.86\%/10$ Jahre auf jetzt $+3.35 \pm 2.88\%/10$ Jahre und wechselte somit sein Vorzeichen. Trotzdem kann nicht eindeutig entschieden werden, ob der Rückgangs der Chlorkonzentration in der Stratosphäre oder die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der schwächer werdenden Sonnenaktivität [Steinbrecht et al., 2003] diese Entwicklung verursacht.

4.1.4 Die O_3 -Messung mit solarer FTIR-Spektroskopie

Solare Spektren werden in verschiedenen Wellenzahlenbereichen analysiert. Die UV-Spektrometer werden seit 1930 [Dobson, 1930] zur Ozonforschung in der Stratosphäre eingesetzt. Die Stärke der Infrarotspektrometrie liegt im Bestimmen der Ozonmenge zwischen 10 und 30 km Höhe. Das Gesamtsäulen-Ozon kann mit guter Präzision abgeleitet werden [David et al., 1993], [Murata et al., 1997], [Nakajima et al., 1997], [De Maziere et al., 1999]. Seit 1995 werden vertikale Profile aus solaren FTIR-Spektren ermittelt [Pougatchev et al., 1995], [Pougatchev et al., 1996], [Hase, 1996], [Barret et al., 2002], [Schneider et al., 2005]. Die Höhenauflösung ist deutlich schlechter als die von Lidarsystemen und Ozonsonden; die integrierte Gesamtsäule und auch größere Teilsäulen haben aber schon bessere Präzision. Der einzigartige Vorteil dieser Ozon-Bestimmung liegt in der Koinzidenz mit der Bestimmung anderer Spurengase, die auch aus solaren Infrarotspektren abgeleitet werden können. Da es für Ozonprofile mehrere etablierte Messverfahren gibt, können retrievede Ozonprofile mit Profilen anderer Messverfahren validiert werden. Dies gilt auch für die komplette Analyse von Zeitserien.

Die Wahl der Mikrowindows

Die Wahl der Mikrowindows hängt von mehreren Faktoren ab. Die zwei wichtigsten Kriterien sind [Pougatchev et al., 1995]: Es soll erstens eine Absorptionssignatur vorhanden sein, die sowohl sensitiv für troposphärisches sowie stratosphärisches Ozon ist und zweitens sollten keine anderen Gase in dem Spektralbereich absorbieren.

Zusätzlich gibt es aber auch noch andere Kriterien, die berücksichtigt werden müssen, wie z.B. der Vorwärtsparameter-Fehler [Rodgers, 1990]. Das Vorwärtsmodell simuliert das Spektrum mit Parametern aus der Liniendatenbank. Für die Profilableitung sind die Linienstärke, der Druckkoeffizient und die Grundzustandsenergie essentiell. Falsche Liniendaten anderer Moleküle, die in dem gewählten Abschnitt im Spektrum eine Signatur hinterlassen, spielen auch eine Rolle. Die Wahl der Mikrowindows basiert auf der Erfahrung von Spektroskopikern. Bei der Bewertung eines Mikrowindows spielt das Residuum eines Fits eine entscheidende Rolle. Das Residuum, die Differenzen zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum, zeigt zusätzlich zum weißen Rauschen eine systematische Struktur, die auf Fehler bzw. Unvollständigkeit des Vorwärtsmodells zurückzuführen ist (Abb.4.3).

Barret et al. [2002] zeigen, dass das Analysieren eines breiten Mikrowindows von $1000 - 1005 \text{ cm}^{-1}$ verbesserte Ozonprofile liefert.

Für den Standort Zugspitze haben wir ein kleineres Mikrowindow gewählt, $1000.575 - 1003.2 \text{ cm}^{-1}$. Links und rechts von diesem Wellenzahlbereich wurden verstärkt Residuen beobachtet, die auf schlecht simulierte Wasserlinien zurückzuführen sind. Der Verlust an Information in Form von DOF war nur gering und wird über ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis ausgeglichen. Für die Auswertung innerhalb des UFTIR-Projekts wurde das Mikrowindow unterteilt in $1000.575 - 1001.75 \text{ cm}^{-1}$ und $1001.75 - 1003.20 \text{ cm}^{-1}$; zusätzlich wurde im Wellenzahlenbereich $1110.8 - 1112.2 \text{ cm}^{-1}$ ein Wasserprofil abgeleitet.

Bei der Optimierung der Grenzen der Mikrowindows wurde ein Kompromiss mehrerer Kriterien gewählt. Erstens sollte das Residuum möglichst keine systematische Strukturen

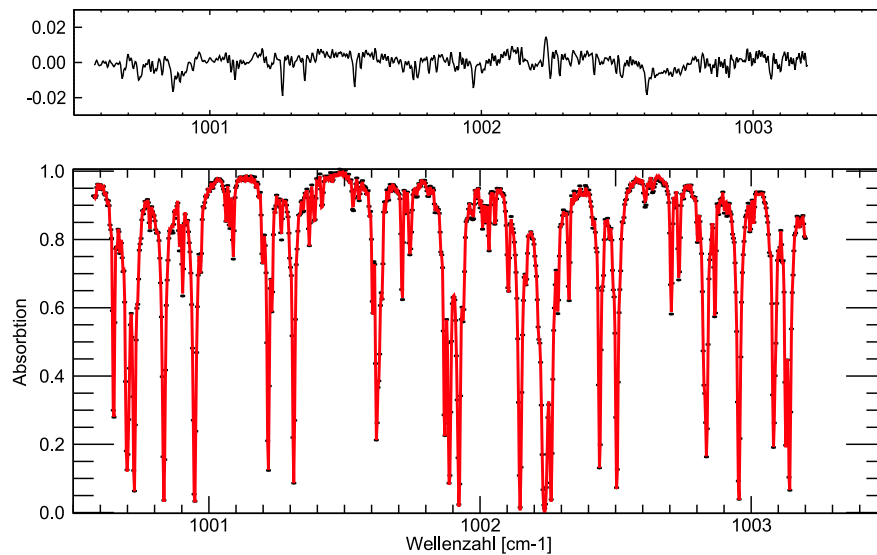


Abbildung 4.3: Die Absorptionslinien von Ozon. Rot: Das simulierte Spektrum, schwarze Punkte das gemessene Spektrum. Oben: das Residuum gemessen-simuliert. Der gesamte RMS beträgt 0.436 und ist ein typischer Wert. Einige systematische Strukturen im Spektrum sind auf Wasserlinien zurückzuführen. Systematische Strukturen der Residuen in den Linienspitzen sind Hinweise auf die nicht exakt bekannte instrumentelle Linienform (ILS).

zeigen. Der RMS ($\text{RMS} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum (y_{\text{gemessen}}^i - y_{\text{simuliert}}^i)^2}$) ist ein geeignetes Maß hierfür. Zudem sollte der Averaging Kernel möglichst gute Höhenauflösung andeuten. Ein Maß für die Anzahl unabhängiger Größen ist der DOF, die Spur des Averaging Kernels. Je nachdem wie gut das erwartete Residuum ausfallen könnte, wird mittels des Signal-Rausch-Parameters die Information aus dem Spektrum bewertet.

Die Philosophie hinter einer Unterteilung liegt in der Vorbestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Falls der Wasserdampf gut simuliert wird, kann die Information auch aus einer spektralen Region abgeleitet werden, in der Wasser absorbiert. Wenn Wasser nicht gut simuliert werden kann, holt sich das Retrieval in einem zweiten Fitprozess die Information verstärkt aus dem kleineren von Pougatchev et al. [1995] verwendeten Mikrowindow.

Bei den hier verwendeten Ozonprofilretrievals wurde simultan ein Wasser-Profilfit mit durchgeführt. Bei der Strategie der unterteilten Mikrowindows versucht man, erst das Wasserprofil in einem zusätzlichen Mikrowindow möglichst gut herzuleiten, und dann seine Signatur in dem anderen Mikrowindow, in dem die Information über das Ozonprofil abgeleitet wird, gut zu simulieren. Es konnte aber kein wirklich realistisches Wasserprofil abgeleitet werden. Die Idee hinter der neuen Strategie ist die gleiche, die in Kapitel 3.2 zur Einführung einer Temperaturfehlerbehandlung im Spektrum führt. Dies ist eine Konsequenz aus der theoretischen Arbeit von v.Clarmann et al. [2001]. Nur wird hier der Umkehrschluss gezogen. Statt mit einer „generalisierten S_e -Matrix“, die spektralen Bereiche zu entwichten, in denen Wasserdampf absorbiert, kann das Retrieval mit 66 unabhängigen Parametern (für das Wasserprofil) versuchen, das Residuum, dass das Wasserprofil im Mikrowindow hin-

terläßt, zu minimieren. Dies kommt einer Entwichtung der Ozoninformation in Bereichen des Spektrums, die vom Wasser dominiert werden, gleich. Diese Entwichtung hat keinen nennenswerten negativen Einfluss auf den Informationsgehalt.

Konstruktion des Apriori-Wissens

Für einen Profilfit mit SFIT2 ist zusätzliches Apriori-Wissen über Ozon nötig. Im Gegensatz zu anderen Spurengasen wie N_2O und auch CH_4 hat Ozon eine kurze Lebenszeit und damit eine große Variabilität in allen Höhen. Es ist nicht zu vermuten, dass durch minimal falsche Klimatologie Trends bzw. die langzeitliche Entwicklung unterdrückt werden. Grund für den Optimismus ist die Tatsache, dass die Tag-zu-Tag-Schwankungen und auch die saisonalen Schwankungen groß sind im Verhältnis zu der Veränderung auf großer Zeit-Skala. Obwohl wir seit längerem eine komplette Kovarianzmatrix S_a einlesen können, wird die Ozon-Kovarianzmatrix nur mit Variabilitäten in jeder Höhe und einer gaussischen Korrelationslänge beschrieben. Die Motivation hierfür ist dieselbe, die hinter der Konstruktion einer Kovarianzmatrix zur Beschreibung der Temperaturunsicherheit steckt. In der Literatur findet man bei der Profilrekonstruktion mit dem Retrievalcode SFIT2 verschiedene Vorschläge für eine S_a -Konstruktion.

In den Arbeiten von Barret et al. [2002] wurde eine rein diagonale S_a Matrix verwendet und in der Pionierarbeit von Pougatchev et al. [1995] wurde semiempirisch eine gaussische Korrelationslänge von 10 km und eine Variabilität, die in der Troposphäre 200% entspricht, von 10 bis 16km bis auf 400% ansteigt und danach in der gesamten Stratosphäre 120% beträgt, konstruiert. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei Barret et al. 150 und bei Pougatchev et al. 100.

Das Apriori-Wissen für die Auswertung der Zugspitz-Ozonprofile wurde aus einem Ensemble berechneter Profile konstruiert. Hierfür simulierte das Chemietransportmodell der Uni Oslo CTM-OSLO2 für den Zeitraum 1995-2005 für den Standort Zugspitze die vertikale Ozonkonzentrationsverteilung für jede Stunde. Jedes dieser Ozonprofile wurde oberhalb 40 km verlängert und langsam an das Standard-Ozon-Profil angeglichen. Aus diesem Ensemble von Profilen wurde eine höhenabhängige Variabilität berechnet. Um Artefakte im Retrieval zu vermeiden, wurden die berechneten Variabilitäten zusätzlich leicht geglättet (Abb. 4.4).

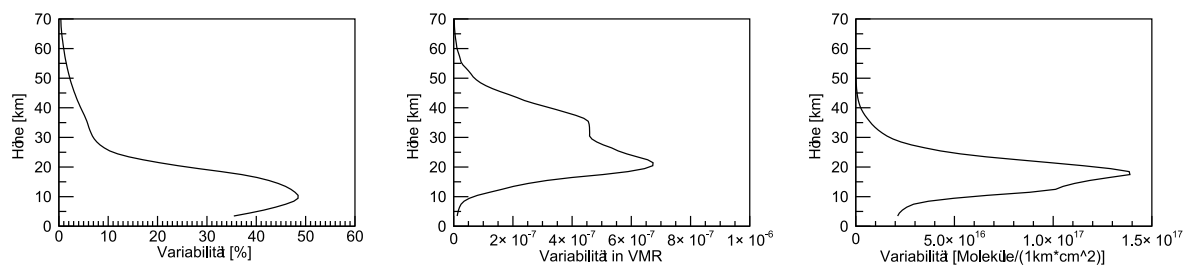


Abbildung 4.4: Die Apriori-Information über Ozon in Form von Variabilität, dargestellt in 3 Einheiten. Die Variabilitäten wurden aus Profilen des CTM-OSLO2 Modells berechnet. Die Quadrate der Variabilität entsprechen der S_a -Matrix im Retrievalcode SFIT2.

Die gewählte Korrelationslänge wurde auf 4 km geschätzt. Ähnliche Abschätzungen findet man bei [Schneider et al., 2004] und [Ehhalt et al., 1983]. Die Abschätzung könnte ähnlich wie die Ermittlung der Korrelationslänge bei Temperaturschwankungen Kapitel 3.2 durchgeführt werden. Man kann die Einführung einer Korrelationslänge auch folgendermaßen motivieren: Nur die Variabilitäten der einzelnen Höhen sind apriori bekannt, es existiert keine Information über Korrelationen. Die Information eines Spektrums reicht jedoch nicht aus um ein hochaufgelöstes Profil zu rekonstruieren. Hierfür müssen mehrere Schichten zusammengefasst werden. Die Wahl einer Korrelationslänge ist eine Möglichkeit mehrere Schichten zu einer Größeren zusammenzufassen.

Der Fokus der Arbeit liegt nicht auf dem Ableiten von Einzelretrievals, sondern auf der Analyse der Zeitreihen. Hierfür wird die Information verschiedener retrievter Profile zusammengefasst. Der Einfluss der Apriori-Information akkumuliert sich somit. Daher wurde zusätzlich eine Analyse der Spektren mit anderer Form von Apriori-Information verwendet, ein parameterisiertes Retrieval. Es wurden zwei Parameterfits durchgeführt. Ein Parameterfit mit 3 Parametern erlaubt das Anpassen eines Skalierfaktors und zwei Parameter zum Beschreiben der vertikalen Verlagerung Kap. 3.1 [Meier, 1996]. Diese beschreiben zum einen die aktuelle Tropopausenhöhe und zum anderen ein mit der potentiellen Wirbelstärke zusammenhängendes Absinken der Luft in der Stratosphäre („Degree of Subsidenz“). Der Parameterfit mit 4 Parametern erlaubt zum einfachen Skalieren einen linear höhenabhängigen Skalierfaktor.

$$\lambda(z) = \lambda_0 + \lambda_1 * \frac{z[\text{km}]}{100 \text{ km}} \quad (4.1)$$

Die Idee hinter der Wahl der Parameter ist die Trennung von Veränderungen, die auf unterschiedlichen Zeitskalen eine Rolle spielen. Zwei Parameter beschreiben die durch Dynamik verursachte Tag-zu-Tag-Schwankungen, die zwei anderen Parameter sollen die langsame Entwicklung von Troposphäre und Stratosphäre charakterisieren.

Charakterisierung der Ozon-Retrievalstrategie an Einzelretrievals

Nach Rodgers [1990] muss eine Fehleranalyse die Betrachtung des Smoothingfehlers, der Vorwärtsparameterfehler und der Measurementfehler beinhalten. Diese werden in Kapitel 2.3 beschrieben. Hierfür müsste jede Zahl, die als Parameter implementiert wird, wie die Liniendaten aller simulierten Moleküle und alle Parameter zum Beschreiben der Apriori-Information abgeschätzt werden. Relevant sind allerdings wenige Aspekte im Retrieval, die den größten Fehler verursachen. Für troposphärische Gase hat sich herausgestellt, dass der dominanteste Unsicherheitsfaktor das Temperaturprofil ist (Kap.3.2). Für das Gas Ozon ist bei der Invertierung der Einfluss der instrumentellen Linienform zusätzlich von Bedeutung. Barret et al. bezeichnen den Fehler durch Temperaturunsicherheit, das Rauschen im Spektrum und den Smoothingfehler als Zufallsfehler [Barret et al., 2002]. Linienparameter und die Apodisierung werden als systematische Fehler bezeichnet.

Hier unterscheiden wir drei Gruppen von Fehlern: Den Smoothingfehler bzw. Repräsentationsfehler, den Fehler, der die Parameter betrifft, die über das betrachtete Zeitintervall konstant sind oder sich sehr langsam ändern, und die Gruppe der auf kurzen Skalen variieren-

den Fehler. Für ein einzelnes Retrieval sind alle drei Fehler gleich entscheidend.

Die Fehlerabschätzung durch falsche Ozon-Liniendaten im Wellenzahlenbereich von 1000 – 1005 cm⁻¹ wurde von Barret et al. [2002] höhenaufgelöst durchgeführt. Dieser Bereich wurde aber gerade wegen der gut bekannten Liniendaten ausgewählt [Pougatchev et al., 1995]. Die Wasserlinien in diesem Wellenzahlenbereich sind in den Liniendaten der neuen Auflage der HITRAN Datenbank [Rothman et al., 2005] verbessert. Sie haben aber nur minimalen Einfluss auf die Ergebnisse der Ozonprofile.

Wichtig ist jedoch der Fehler durch Verwendung eines falschen Temperaturprofils und der Einfluss einer nicht idealen instrumentellen Linienform. Der Fehler durch ein falsches Temperaturprofil wird sich bei der Analyse der Zeitserien herausmitteln. Er ist jedoch bei der Betrachtung von Tagesmitteln genauso stark vorhanden wie bei einem Einzelretrieval. Ähnlich verhält es sich mit der Unsicherheit in der nicht idealen Apodisierung des Instrumentes. Diese tritt bei stratosphärischen Spurengasen auf, wenn die Signaturen von Absorptionslinien eine Rolle spielen, deren Druckverbreiterung vergleichbar ist mit der Breite der instrumentellen Linienform. Hier gibt es auch mehrere Ursachen.

Eine leichte Dejustage der Spiegel und des Strahlengangs führen zu einer Abweichung der instrumentellen Linienform von der einer idealen Rechteck-Apodisierung. Dieser Effekt entwickelt sich eventuell langsam und wird schlagartig bei Servicebesuchen geändert. Der zweite Effekt ist durch teilweise Abschattung durch Wolken bedingt. Wenn während eines Scans eine Wolke zwischen Sonne und Instrument schwebt, kommt es zur teilweisen Abschwächung des Interferogramms.

Bei der Qualitätskontrolle werden Spektren, die eine sehr starke Signatur zeigen, herausgefiltert. Es bleiben aber auch Spektren übrig, die zwar die Qualitätskontrolle überstehen, die aber trotzdem eine durch Wolken beeinflusste instrumentelle Linienform besitzen. Gegen diesen Effekt hilft auch keine regelmäßige Bestimmung der instrumentellen Linienform, wie es von der NDSC Community erwünscht ist.

Für stratosphärische Spurengase ist es daher oft wichtig, einen oder zwei Parameter zum Beschreiben einer unidealen Apodisierungsfunktion mitzufitten. Hierfür wurden von Barret et al. [2002] systematische Studien mit synthetischen Spektren durchgeführt. Die Temperaturunsicherheit hängt von der Möglichkeit ab, gute Temperaturinformation zu erhalten. Dieses ist vom Standort abhängig. Spezifische Abweichungen in der instrumentellen Linienform hängen mit dem Messbetrieb zusammen. Eine Rolle spielt zum einen die Häufigkeit, wie oft das Instrument neu justiert wird und zum anderen, bei welchen Bedingungen die routinemäßigen Messungen durchgeführt werden und welche Kriterien man zur Selektion für zu starken Wolkeneinfluss im Spektrum ansetzt.

Die Abschätzung der Unsicherheit durch eine effektive Apodisierung kann in unserem Fall nicht wie in [Barret et al., 2002] durchgeführt werden. Diese Behandlung zeigt sehr gut die Sensitivität des Profilretrievals in bestimmten Höhen auf eine effektive Apodisierung. Der resultierende Fehler kann wesentlich geringer ausfallen. Nach einer Abschätzung für einen Parameter, der mitretrievt wird, ist der Fehler durch die Apodisierung, wenn diese mit aus dem Spektrum abgeleitet wird, vernachlässigbar (Abb. 4.5 rechts).

Wieweit eine Apparatefunktion, die nicht durch eine effektive Apodisierung beschrieben werden kann, Einfluss auf das Ergebnisprofil von Ozon hat, kann so nicht abgeschätzt wer-

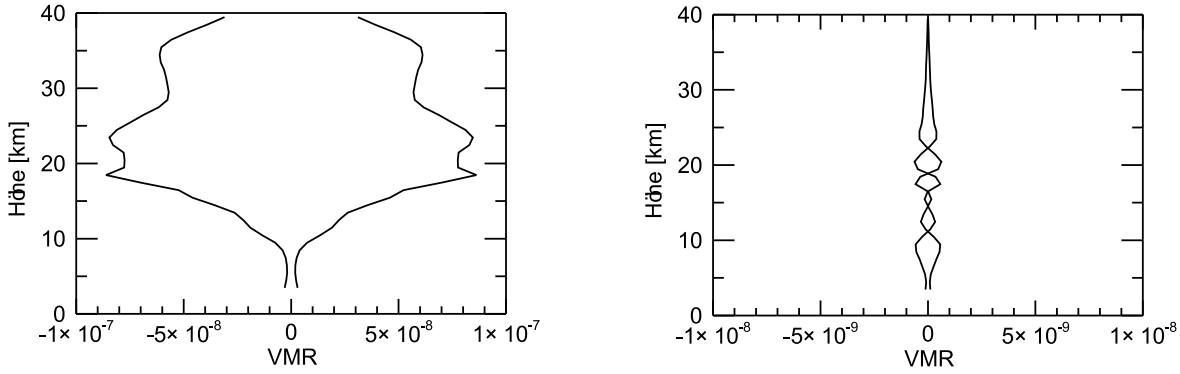


Abbildung 4.5: Fehlerabschätzung. Links: der Temperaturfehler, abgeschätzt mit der Temperatur-Kovarianzmatrix aus Kapitel 3.2; rechts: der Fehler des mitretrievten effektiven Apodisierungsparameters. Die Varianz der effektiven Apodisierung wurde aus Fitergebnissen der gesamten Zeitserie berechnet.

den. Es ist stark zu vermuten, dass der wirkliche Einfluss der instrumentellen Linienform zwischen der Abschätzung von Barret et al. [2002] von über 8% in der Höhe von 20 km und unserer Abschätzung (vernachlässigbar) liegt. Das Problem bei der Quantifizierung dieses Fehlers ist, dass der Einfluss der ILS oder Wolken-Apodisierung nicht einfach mit einem Parameter beschrieben werden kann. Durch das Anpassen eines Parameters zum Beschreiben der effektiven Apodisierung wird der Einfluss der unbekannten Apodisierung verringert.

Der Averaging Kernel ist im Falle von Ozon leicht abhängig von der aktuellen Konzentrationsverteilung. Der Kernel, basierend auf einer VMR-Betrachtung A_{vmr} zeigt in Abbildung 4.6, dass das Retrieval keine Information über die Atmosphäre oberhalb von 30 km beinhaltet. Mehr Einsicht vermittelt für bodengestützte FTIR Retrievals die Betrachtung des Averaging Kernels in Form von absoluter Molekülanzahl Abb. 4.7¹. Die Umrechnung des A_{VMR} in den Kernel für Anzahl der Moleküle in einer Schicht A_{pcol} , dargestellt in Abbildung 4.7, wird in Kapitel 2.3 beschrieben. Bei der Teilsäulen-Darstellung können einfach mehrere Schichten (Zeilen) addiert werden, um für eine gröbere Teilsäule den Kernel zu berechnen (Abb.4.10).

Um abzuschätzen, welchen Einfluss die Eigenschaft des Messsystems, beschrieben durch den Averaging Kernels, auf das Ergebnis hat, muss berücksichtigt werden, was die Atmosphäre macht. Der Smoothingfehler ($S_{smooth} = (A - 1)S_a(A - 1)^T$) beinhaltet dieses Wissen [Rodgers, 1990]². In Abbildung 4.8 wird rechts dargestellt, wie das Messsystem eine höhenabhängige Variabilität rekonstruieren würde. Sind ausschließlich FTIR-Messungen vorhanden, kann man eine geschätzte Klimatologie auf Konsistenz überprüfen und im gegebenen Fall die Variabilität skalieren [Sussmann et al., 2005a]. Für die Analyse von Trends und langzeitlicher Entwicklung anhand von FTIR-Ergebnissen, macht die Betrachtung dieses Smoo-

¹ Als Näherung für schwache Absorption gilt: Doppelte Molekülanzahl ergibt doppelte Absorption. Daher ist dies die natürlichere Größe bei der Charakterisierung des Retrievals.

² Der Smoothingfehler muss immer mit Skepsis betrachtet werden, da er direkt mit der geschätzten S_a -Matrix, die die Klimatologie beschreibt, skaliert.

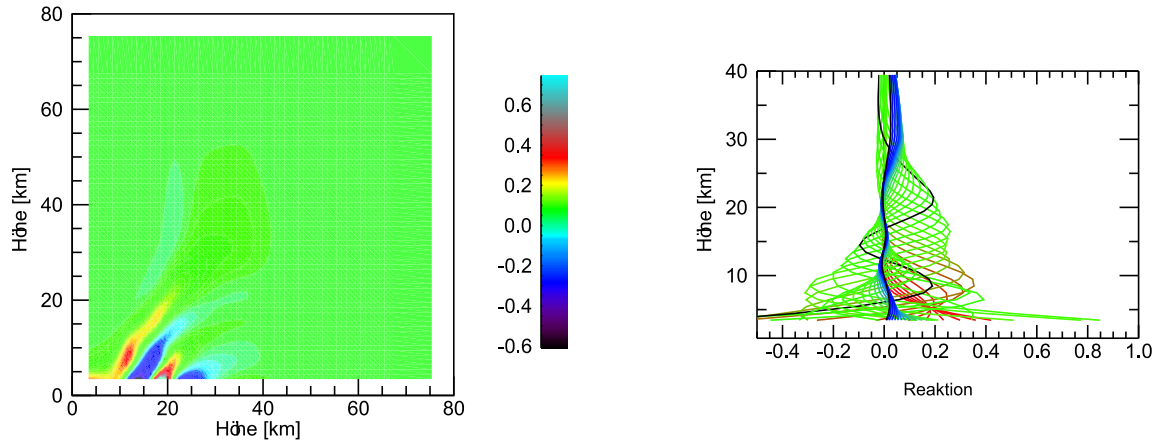


Abbildung 4.6: Averaging Kernel für ein Ozon Profilretrieval in zwei Darstellungen, berechnet auf der Grundlage von $VMR \frac{d\vec{x}_{ret}[VMR]}{d\vec{x}_{true}[VMR]}$. Die x-Achse entspricht den Höhen von \vec{x}_{true} des wahren O_3 -Profils der Atmosphäre, die y-Achse bezeichnet die Höhen des rekonstruierten Profils \vec{x}_{ret} . Die Matricelemente sind farblich veranschaulicht. In der rechten Darstellung beschreibt jede Kurve eine Spalte des $AVMR$. Die Zuordnung ist von unten (rot), Mitte (grün) und oben (blau). Es werden nur die Spalten, die die Antwort auf eine Störung unterhalb von 40 km beschreiben, gezeigt.

thingfehlers keinen Sinn. Hier bräuchte man eine Kovarianzmatrix zum Beschreiben aller möglichen Trendverteilungen.

Oder man betrachtet die Größen, die ohne systematische Beeinflussung und unabhängig voneinander, in einem Retrieval vorhanden sind. Die Größe DOF berichtet, wie viele von diesen unabhängigen Größen in einem Retrieval vorhanden sind. Diese sind ortogonale Strukturen höhenabhängiger Konzentrationen und Eigenvektoren des Averaging Kernels A (zugehörig zu den größten Eigenwerten) [Rodgers, 2000], [Steck und v.Clarmann, 2001]. Da der A als hochaufgelöste Matrix (z.B. eine 66×66 – Matrix) vom jeweiligen Zustand (\vec{x}, \vec{T}) der Atmosphäre abhängt, sind diese Strukturen unterschiedlich von Tag zu Tag. Diese Strukturen, die sich auf Grund einer Informationsanalyse ergeben, haben atmosphären-physikalisch keine Bedeutung. Es ist daher sinnvoll, Teilsäulen zu definieren, die zwar möglichst aber niemals ganz voneinander unabhängig retrieved werden. Diese haben dafür atmosphären-physikalisch anschauliche Bedeutung.

Um sinnvolle Teilsäulen definieren zu können, sollten Zeilen und Spalten des Averaging Kernels A möglichst eine Glockenform haben. Die Höhenauflösung wird dann durch die volle Halbwertsbreite einer solchen Spalte [Steck und v.Clarmann, 2001] oder einer Zeile [Rodgers, 1990] definiert. Die dritte Möglichkeit ist, den DOF zu betrachten, um die Teilsäulen festzulegen [v.Clarmann und Grabowski, 2006]. Hierbei wird betrachtet, in welchen Teilsäulen die Summe der Diagonalelemente des A mindestens $DOF=1$ beträgt. Die Diagonale des Averaging Kernels ist unabhängig von der Einheit (Anomalien, VMR, pcol) in der

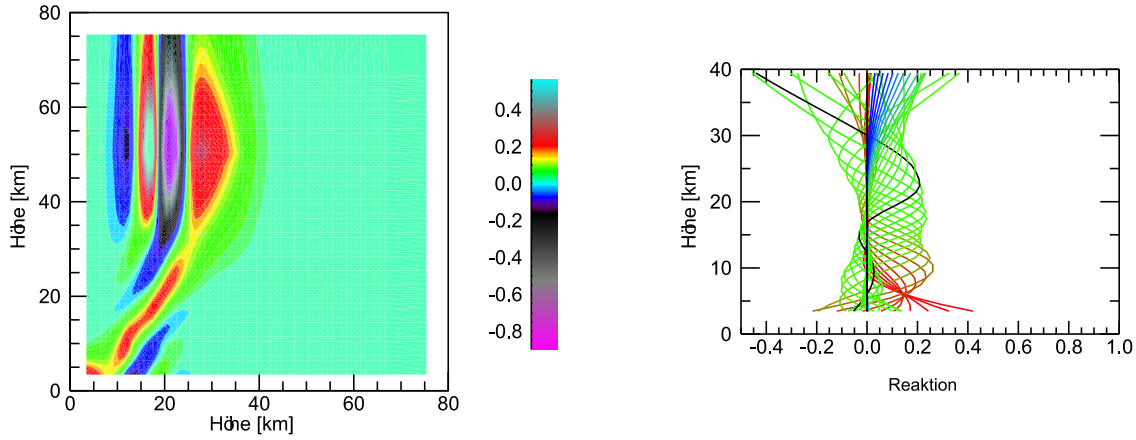


Abbildung 4.7: Averaging Kernel in zwei Darstellungen, wie Abb.4.6. Hier berechnet auf der Grundlage von Teilsäulen (pcol) mit Schichtdicke 1km. $\frac{d\vec{x}_{ret}[pcol]}{d\vec{x}_{true}[pcol]}$.

\vec{x}_{ret} , \vec{x}_{true} dargestellt wird. Abbildung 4.9 zeigt links die *Diagonalelemente*⁻¹ des Averaging Kernels und rechts das Integral von unten nach oben. Der höchste Wert (rechts) entspricht dem DOF. Für die Wahl möglichst unabhängiger Teilsäulen mit Untergrenze z_u und Obergrenze z_o wurde

$$DOF_{Teil} = \int_{z_u}^{z_o} \frac{1}{A(z, z)} dz \geq 1 \quad (4.2)$$

Voraussetzung. Es wurden vier Teilsäulen berechnet 0-12 km ,12-18 km 18-28 km und 28-100 km.

Wenn man aus dieser Überlegung eine Höhenauflösung definieren möchte, ist $\frac{1}{A(z, z)}$ eine von der Darstellung unabhängige Größe, die beschreibt, wie viele Schichten man jeweils zusammenfassen müsste, um einen DOF zu erhalten. Eine Höhenauflösung lässt sich nur vernünftig formulieren, wenn Spalten und Zeilen des A annähernd glockenförmig sind und jeweils in der richtigen Höhe ihr Maximum haben [Rodgers, 1990].

Die Betrachtung der Teilsäulen-Averaging-Kernels gibt Aufschluss, woher die Moleküle kommen, die zusätzlich zum Aprioriwert der Teilsäule gefunden werden Abb.(4.10).

$$a_{Teil}^T = g_{Teil}^T A \quad (4.3)$$

4.1.5 Die Validierung mittels Ozonsonden vom Hohen Peißenberg

Eine der längsten Zeitreihen von vertikalen Ozonprofilen auf der Grundlage von Radiosonden wird am Hohen Peißenberg gemessen. Die Ozonsonden (Brewer-Mast-Sonden) liefern Ozonprofile bis in eine Höhe von ca. 30 km und haben eine sehr gute Höhenauflösung. Für

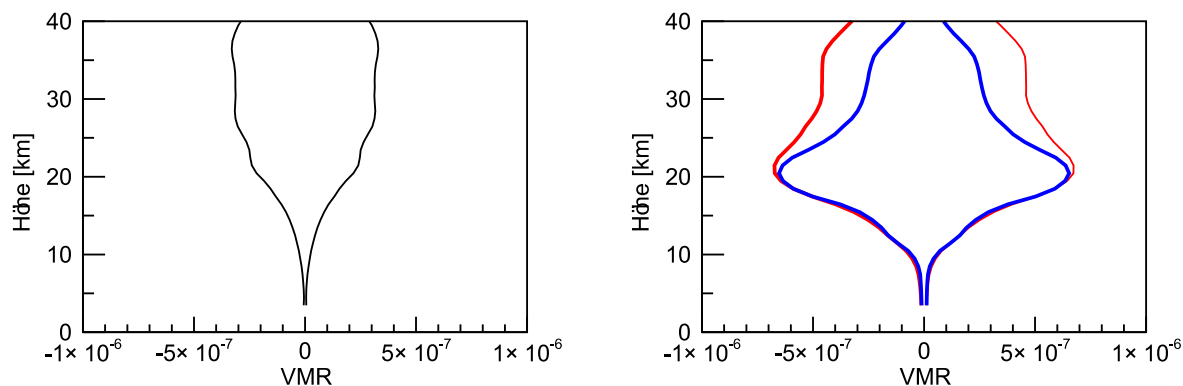


Abbildung 4.8: Links: Der Smoothingfehler, berechnet mit der konstruierten S_a Matrix. Rechts: rot: höhenabhängige Variabilität (Diagonale der S_a Matrix); blau: zu erwartende Variabilität in den retriervten Ozonprofilen

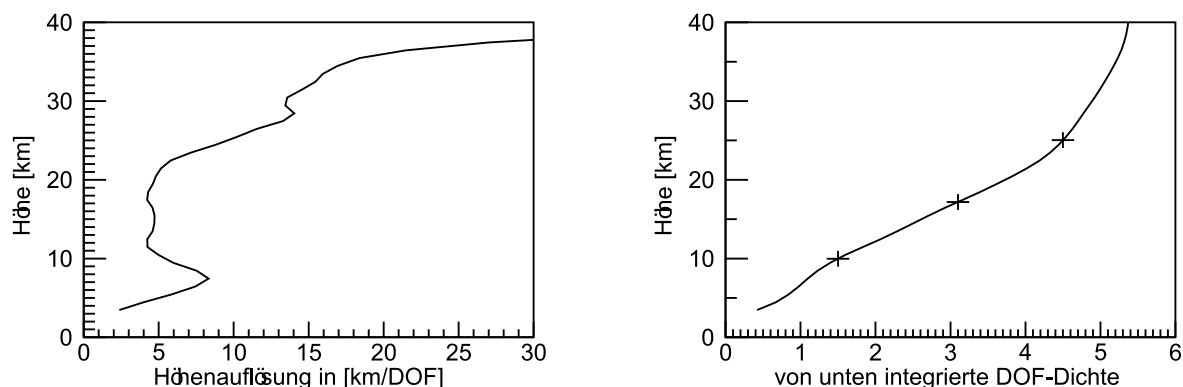


Abbildung 4.9: Links: Höhenauflösung des Retrievals charakterisiert durch die $\frac{1}{A(z,z)}$ -Werte. Rechts: Die von unten aufintegrierte Diagonale des A gibt Auskunft, wieviele unabhängige Größen bis in einer Höhe z im rekonstruierten Profil enthalten sind. Die Kreuze zeigen an, wie die Grenzen der Teilsäulen gewählt wurden. In jeder Schicht befindet sich der DOF von 1.5.

den Vergleich in Abb.(4.11) wurde zusätzlich das mit dem FTIR-Kernel geglättete Profil geplottet. Die Profile würden sich nur um den Fehler ϵ_{FTIR} unterscheiden, wenn die Ozonsonde das wahre Profil widerspiegelt.

Für die Berechnung des geglätteten Profils wurde zuerst das hochaufgelösten Ozonsondenprofil auf die Höhen des FTIR-Profiles interpoliert. Oberhalb des letzten Wertes der Sonde wird das Aprioriprofil angenommen. Für die Validierung wird die Ozonsondenmessung wie ein Fernerkundungsinstrument behandelt und ein Averaging Kernel konstruiert (Abb.4.12).

Aus den koinzidenten Ozonsonden- und FTIR-Profilen wurden die Differenzen berechnet. In Abbildung 4.13 wird der Mittelwert des Differenzvektors FTIR-Profil und Ozonsonde gezeigt. Die beiden Darstellungen rechts in Prozent des Aprioriprofils und links in VMR zeigen, dass im Vergleich zur Variabilität Abb.4.4 der systematische Unterschied relativ gering

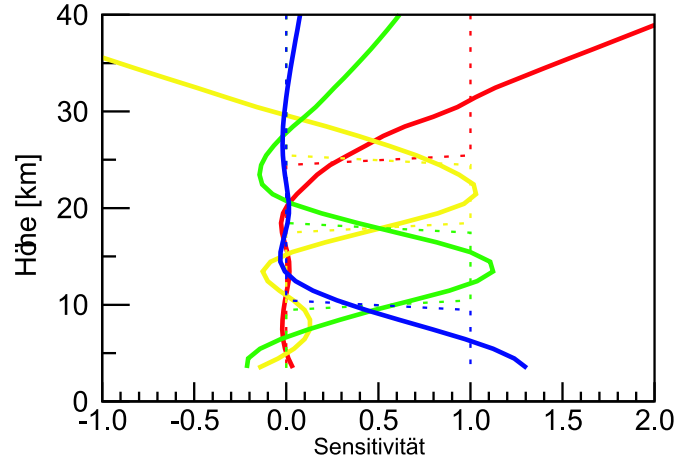


Abbildung 4.10: Teilsäulenoperator g_{Teil}^T (gestrichelt) und Teilsäulen-Averaging-Kernel a_{Teil}^T (durchgezogen). Der Teilsäulenoperator beschreibt die Wichtung, wie stark die einzelnen Schichten des retrieveden Profils beim Berechnen der Teilsäule gewichtet werden. Der Teilsäulen-Averaging-Kernel beschreibt, woher eine in der Teilsäule retrievede Störung kommen kann $\frac{dcol_{Teil}}{d\vec{x}_{true}}$. Die Größe ist einheitslos, wenn Teilsäule und Profil durch die Anzahl von Molekülen beschrieben werden.

ist.

Das systematische Unterschätzen der Sonde in der Stratosphäre ist gut bekannt [Logan, 1994]. Die Strukturen unterhalb von 20 km könnten Artefakte einer zu kleinen Statistik sein. Sie sind deutlich geringer als der typische Fehler. Es ist möglich, dass die Struktur ein Hinweis auf einen falschen Parameter im Retrievalcode ist. Eine mögliche Fehlerquelle ist zum Beispiel eine schlecht simulierte instrumentelle Linienform.

Bei einem Vergleich von retrieveden Profilen zweier Messmethoden, muss das individuelle Glätten der Messgeräte miteinbezogen werden [Rodgers und Connor, 2003]. Da bei zwei verschiedenen Remote-Sounding-Systemen die Averaging Kernels unterschiedlich sind, können diese nicht direkt verglichen werden.

$$\vec{x}_{ret1} - \vec{x}_{ret2} = [A_1 - A_2](\vec{x}_{true} - \vec{x}_{apr}) + \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (4.4)$$

Hier bezeichnet 1 und 2 jeweils die Zugehörigkeit zu einem Messsystem und \vec{x}_{reti} , A_i , \vec{x}_{true} , \vec{x}_{apr} und ϵ_i sind der retrievede Zustand, der Averaging Kernel, der Zustand der Atmosphäre, das Referenzprofil und der Fehler. Hier wird der Einfachheit wegen die Annahme gemacht, dass beide Retrievals das selbe Referenzprofil benutzen und dieses gleichzusetzen ist mit dem Aprioriprofil bei OE. Nach Rodgers und Connor [2003] können beide Retrievals nur über die statistische Größe

$$S_\delta \equiv \langle (\vec{x}_{ret1} - \vec{x}_{ret2})^T (\vec{x}_{ret1} - \vec{x}_{ret2}) \rangle \quad (4.5)$$

validiert werden. Voraussetzung ist aber, dass die Mittelwerte übereinstimmen. Mit Gl.4.5 folgt:

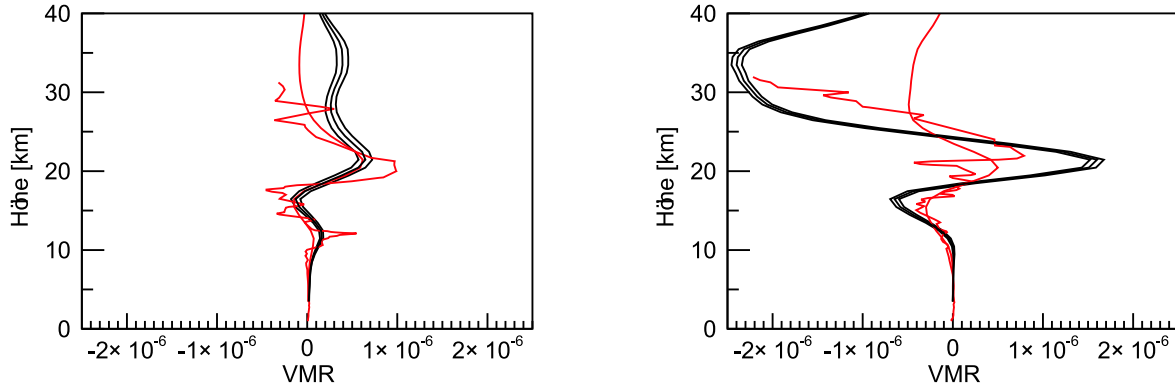


Abbildung 4.11: Abweichung vom Aprioriprofil an zwei Tagen. Rot: Ozonsondenprofil: hochaufgelöst und mit FTIR-Kernel geglättet (siehe Text). Schwarz: Tagesmittel der FTIR-Profile mit geschätztem Fehler durch Temperaturunsicherheit

$$S_{\delta} = [A_1 - A_2] S_a [A_1 - A_2]^T + S_{\varepsilon_1} + S_{\varepsilon_2} \quad (4.6)$$

Hier sind die Matrizen S_{ε_1} und S_{ε_2} Ergebnisse einer vollständigen Fehlerabschätzung der jeweiligen Instrumente. Die verwendete Kovarianzmatrix S_a ist identisch mit der für das FTIR-Retrieval konstruierten. Die Berechnung der Matrizen S_{ε_1} und S_{ε_2} durch vollständige Fehlerabschätzung ist meistens nicht möglich. Aber man kann auch den Umkehrschluss ziehen und bestimmen, welcher Fehler noch nicht erklärt werden kann. Wenn angenommen wird, dass die Radiosonde zumindest in dem Bereich unterhalb von 30 km fehlerfrei misst, liefert das Ergebnis der Validierung eine korrekte mittlere Fehlerabschätzung für das Tagesmittel eines FTIR-Ozonretrievals.

$$S_{\varepsilon_{FTIR}} \approx S_{\delta} \quad (4.7)$$

Unter diesem Aspekt können wir die Differenz von Abbildung 4.14 rechts im Vergleich mit Abbildung(4.5) als Hinweis sehen, dass auch für Tagesmittelwerte der Einfluss der instrumentellen Linienform eine Rolle spielt. Da die Messung eines Spektrums bis zu 20 min dauert, und Wolken, auch nur dünne Zirren, so lange nicht still stehen, wird das Interferogramm vermutlich zusätzlich mit einer durch Wolken bedingten Transmission multipliziert.

$$I_{gemessen}[\Delta x] = T_{Apparatefunktion}[\Delta x] * T_{Atmosphäre}(t[\Delta x]) * FT[I(v)][\Delta x] \quad (4.8)$$

$T_{Apparatefunktion}$ entspricht der Instrument bedingten Abschneidefunktion. $T_{Atmosphäre}$ beschreibt, wie gut die Transmission auf Grund von Streuprozessen der Atmosphäre zum Zeitpunkt t , an dem die optische Pfaddifferenz Δx betrug, war.³ Dass diese Transmission nicht durch einen effektiven Apodisierungsparameter beschrieben werden kann, ist plausibel.

³Die Gleichung 4.8 ist unvollständig. Es fehlen die Effekte durch Wellenzahlabhängige Transmission von Atmosphäre und Instrument, Quanteneffizienz des Detektors bezügl. Wellenzahlen als auch dessen Nichtlinearität bezüglich der Intensität und es fehlt auch der Phasenfehler des Interferogramms, der zurückzuführen ist auf falsche Bestimmung der optischen Pfaddifferenz Δx .

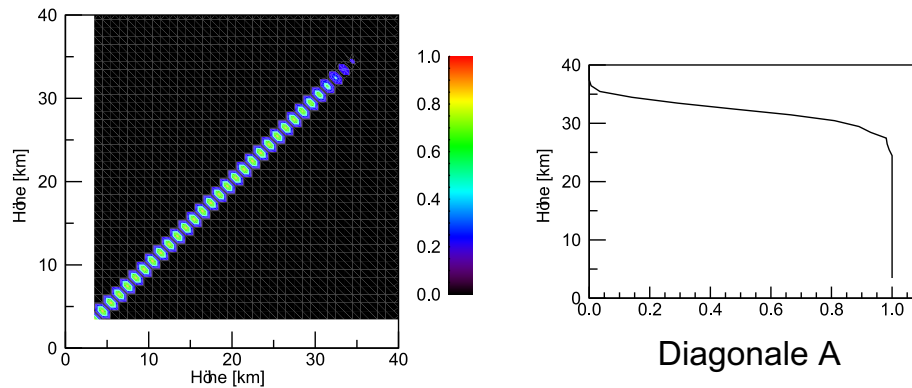


Abbildung 4.12: Der mittlere Averaging Kernel der Ozonsonden in zwei Darstellungen. Links: Der \bar{A} ist unterhalb 30 km ideal für 1 km Schichten. Rechts: Die Diagonale des \bar{A} entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass eine Sonde in dieser Höhe noch einen Messwert liefert.

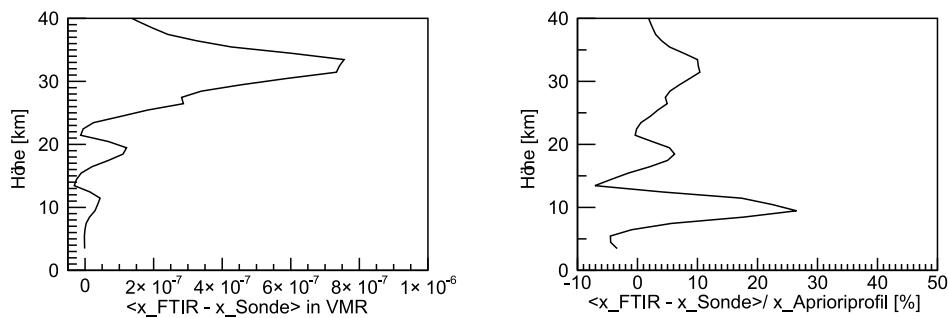


Abbildung 4.13: Systematischer Unterschied, der zwischen Garmischer FTIR-Profilen (Tagesmittel) und Ozonsonden-Profilen vom Hohen Peißenberg an 331 Tagen zwischen 1995 und 2005 berechnet wurde.

Die Validierung der Teilsäulen

von	bis	R^2	R	A	B	B	σ_{Sonde}	σ_{FTIR}	Säule
km	km				10^{16} cm^{-2}	%	%	%	10^{18} cm^{-2}
3	12	0.58	0.76	0.76	8.80	11.1	31	31	0.79
12	18	0.81	0.90	0.97	-0.837	-0.50	34	37	1.69
18	28	0.74	0.86	0.90	9.11	2.1	12	13	4.37
28	100	0.0045	0.067	0.086	5.90	2.7	5.9	7.6	2.19
3	100	0.95	0.97	1.06	39.96	4.4	12	14	9.03

Tabelle 4.1: Teilsäulenvalidierung: Korrelationskoeffizienten für verschiedene Teilsäulen und die Ergebnisse A und B der gefitteten Geraden in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.16 ($col_{\text{FTIR}} = A col_{\text{Sonde}} + B$)

Für eine quantitative Validierung von Gesamtsäule und Teilsäulen wurde jeweils eine

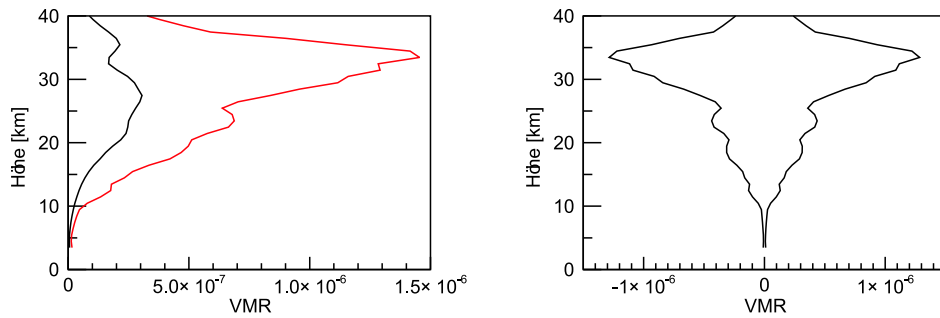


Abbildung 4.14: Vergleich der Diagonalen der Kovarianzen, konstruiert aus den Differenzen der retrieved Profile. Links: Die Standardabweichung der Differenzen zwischen Radiosonde und FTIR-Profil (rot) und dem Fehler im FTIR-Profil auf Grund der Temperatur (schwarz). Rechts: Die Differenz der beiden Kurven links; dies ist ein Fehler (vermutlich im FTIR-Profil), für den noch keine Erklärung gefunden wurde.

Gerade in Abbildung 4.16 und in Abbildung 4.17 angefügt. Das Ergebnis wurde in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Korrelation in den mittleren Teilsäulen und in der Gesamtsäule ist gut. Die obere Teilsäule von der Ozonsonde trägt wenig Information, da die meisten Sonden nur Werte bis 30 km liefern.

4.1.6 Die O_3 -Zeitreihe am Standort Zugspitze

Nachdem das Einzelretrieval validiert war, wurde die komplette Zeitserie der Messungen an der Zugspitze ausgewertet Abb. 4.15 und Abb.4.18.

Die Qualitätskontrolle der Ozonprofile

Obwohl die Spektren bezüglich des Wolkeneinflusses bereits qualitätskontrolliert sind, wurden die Fitergebnisse einer weiteren Qualitätskontrolle unterzogen. Die Parameter, die für eine Auswahl in Betracht gezogen werden, sind in erster Linie die Konvergenz und das Residuum (RMS). Konvergenz ist eine notwendige Voraussetzung. Das gemittelte Residuum ist ein Maß dafür, wie gut es möglich ist, das Spektrum durch eine Vorwärtssimulation zu erklären. In Einzelfällen kann der Algorithmus bei der Suche des globalen Minimums der Kostenfunktion in einem Nebenminimum hängenbleiben. Diese Spektren sollen ausselektiert werden. Prinzipiell kann auch anhand des Ergebnisvektors entschieden werden, ob der Algorithmus ein Nebenminimum oder das gesuchte globale Minimum gefunden hat. Bei der Weiterverarbeitung der Daten hat man mit der Definition von Selektionskriterien starken Einfluss auf die statistischen Aussagen der Zeitreihe genommen. Unproblematischer ist es, die Kriterien, die eine aposteriori Ausselektion fordern, in die Apriori-Bedingung einer neuen Auswertung mit einzubringen. So wird erreicht, dass es für die Kostenfunktion nur ein globales Minimum gibt. Die zusätzliche Einschränkung muss dann natürlich für jedes Retrieval quantifiziert werden. Hier wurde für jedes Retrieval eine Temperaturfehlerabschätzung gemacht, gleichzeitig ein Kernel berechnet und der Apriori-Einfluss in Form der Apriori-Kraft

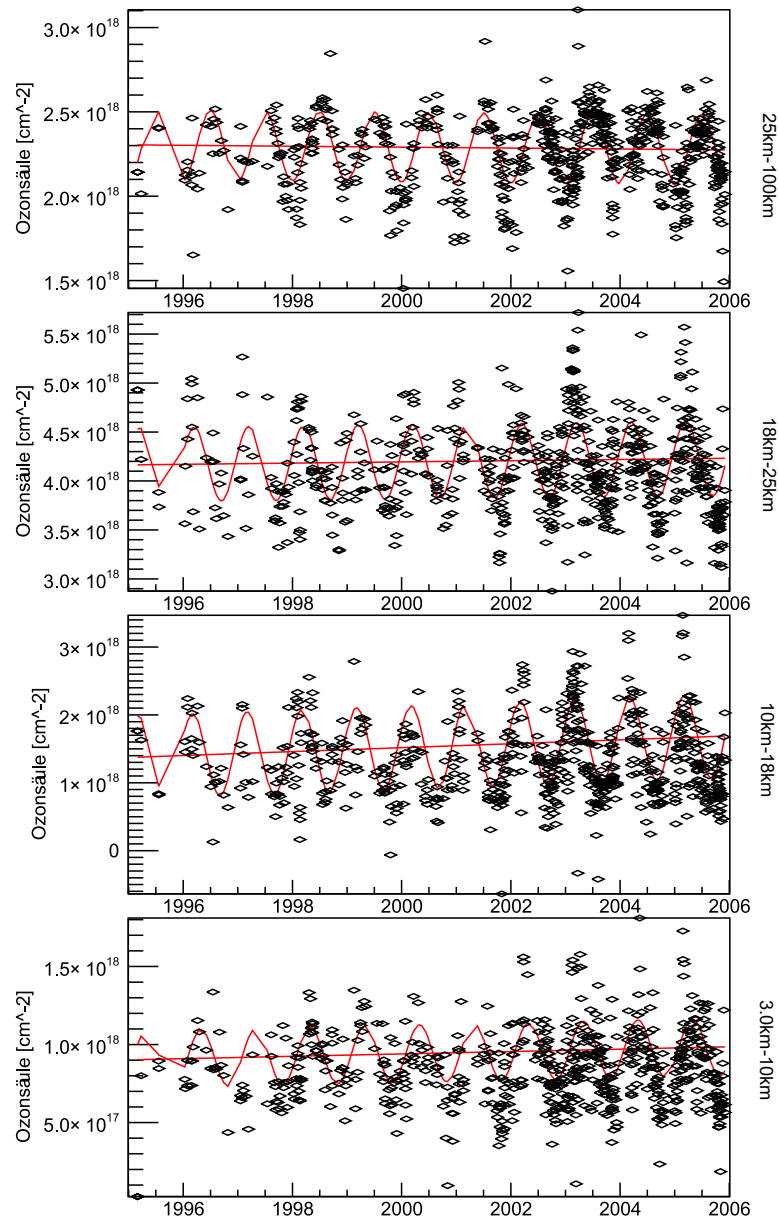


Abbildung 4.15: Zeitserie von 4 Ozon-Teilsäulen

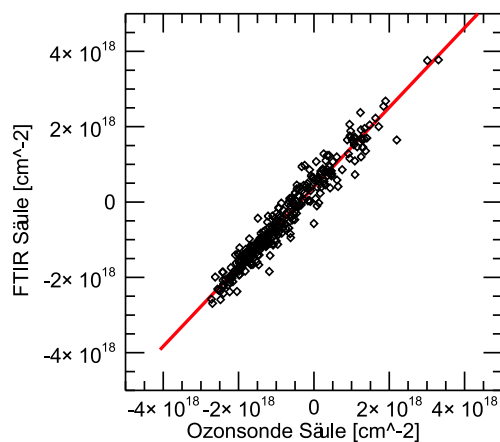


Abbildung 4.16: Gesamtsäulen-Korrelation FTIR mit Sonde

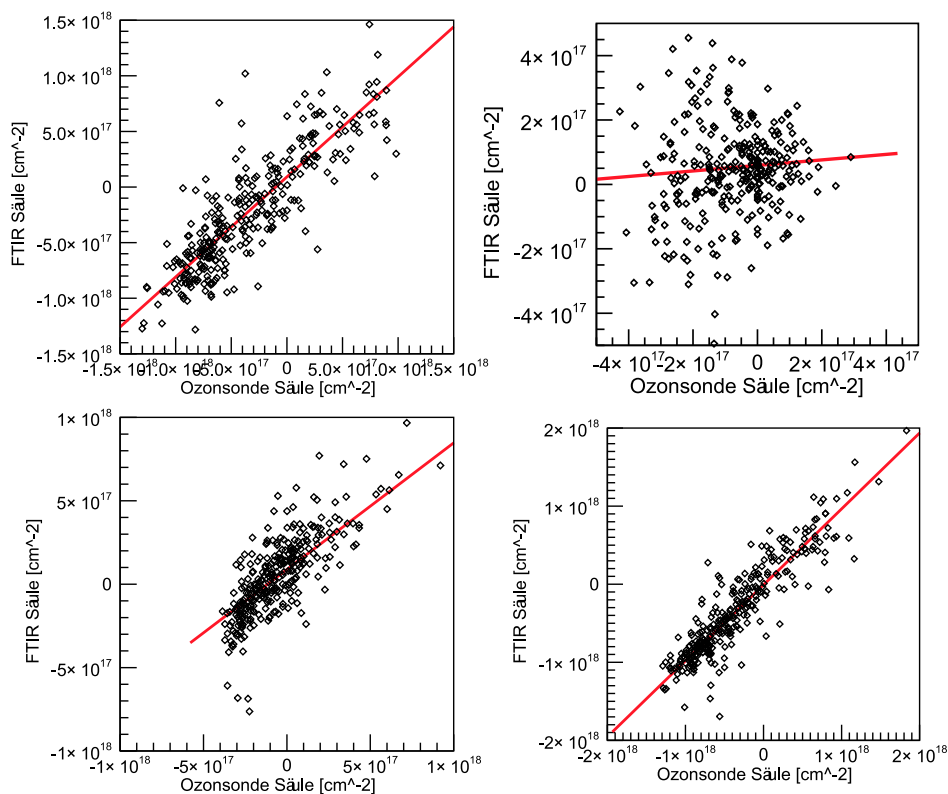


Abbildung 4.17: Teilsäulen Korrelationen: oben: links 18-28 km; rechts 28-100 km; unten: links 3-12 km; rechts 12-18 km

berechnet, um gegebenenfalls nachträglich den Apriori-Einfluss quantifizieren zu können.

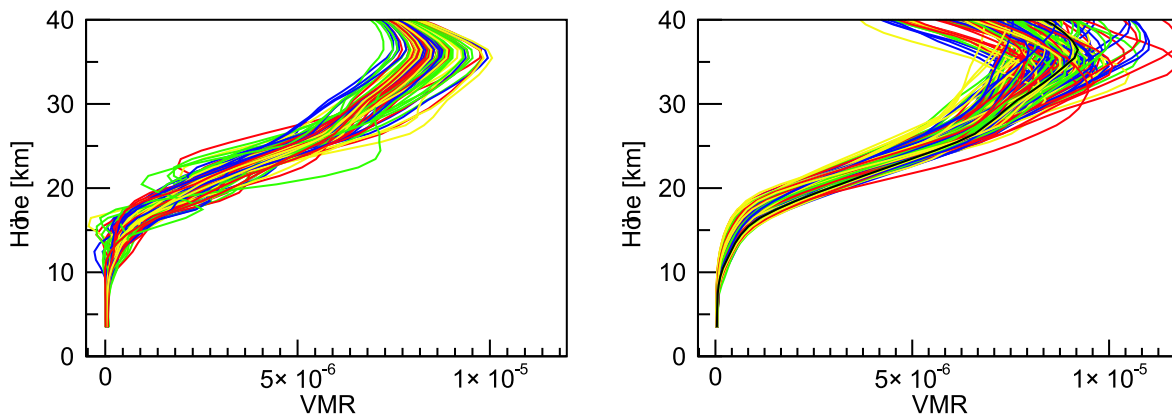


Abbildung 4.18: Tagesmittel der rekonstruierten Ozonprofile. Links: klassische OE Strategie; rechts: 4-Parameter-Retrievalstrategie

Die Analyse der Zeitentwicklung von Ozon

von	bis	Fourier	Trend	untere G.	obere G.
km	km	Koeffizienten	%/10 Jahre	%/10 Jahre	%/10 Jahre
3	12	1	3.68	-3.20	10.7
		2	4.36	-2.56	11.5
		3	4.68	-2.21	11.7
12	18	1	9.03	-0.630	19.2
		2	8.81	-0.923	19.1
		3	9.16	-0.601	19.4
18	28	1	0.933	-1.68	3.64
		2	1.77	-0.824	4.45
		3	1.70	-0.885	4.40
28	100	1	-1.51	-3.6137	0.550
		2	-1.17	-3.22	0.897
		3	-1.04	-3.11	1.01

Tabelle 4.2: Übersicht über den Ozontrend der einzelnen Teilsäulen. Ausgerechnet mit der „Boot-Strap“-Methode für verschiedene Fourierkoeffizienten

Für die Trendbestimmung in Tabelle 4.2 wurde mit der „Boot-Strap“-Methode ein linearer Trend bestimmt. Hierbei wurden verschiedene Anzahlen von Fourierkoeffizienten mitbestimmt. Es kann in keiner Teilsäule ein signifikanter Trend gefunden werden.

Für die Analyse der Zeitentwicklung der Ozonprofile wurde in jeder Schicht eine Dynamisch-Harmonische-Regression durchgeführt [Young et al., 2004].

$$Y_t = T_t + S_t + e_t \quad (4.9)$$

von	bis	Minimum	Maximum	Amplitude	Mittelwert	Amplitude
km	km			%	10^{18} cm^{-2}	10^{17} cm^{-2}
3	12	29. 4. 2003	29. 10. 2003	22	0.85	1.8
12	18	4.3. 2004	3.9.2001	47	1.3	6.1
18	28	15. 3. 2002	13.9.2004	9.2	4.2	3.8
28	100	1. 7. 2003	30. 12. 2004	9.1	-0.12	2.1

Tabelle 4.3: Übersicht über den Jahresgang der einzelnen Teilsäulen

Das Modell zum Beschreiben der gemessenen Daten Y_t kennt eine langsame Entwicklung T_t , eine saisonale Komponente S_t und die zufällige Tag-zu-Tag-Schwankung e_t . Die Bestimmung der Bestandteile wird mit der Software CAPTAIN durchgeführt [Young et al., 2004]. Um die Information richtig aufzuteilen, muss die Anzahl der Fourierkoeffizienten gewählt und festgelegt werden, wie stark diese mit der Zeit variieren dürfen. Das Vorgehen war empirisch. Es wurden zwei Fourierkoeffizienten zum Beschreiben eines Jahreszykluses festgelegt. Diese Zeitanalyse wurde für jede Schicht unabhängig durchgeführt. Um Schichten verschiedener Höhen vergleichen zu können, wurden Anomalien berechnet.

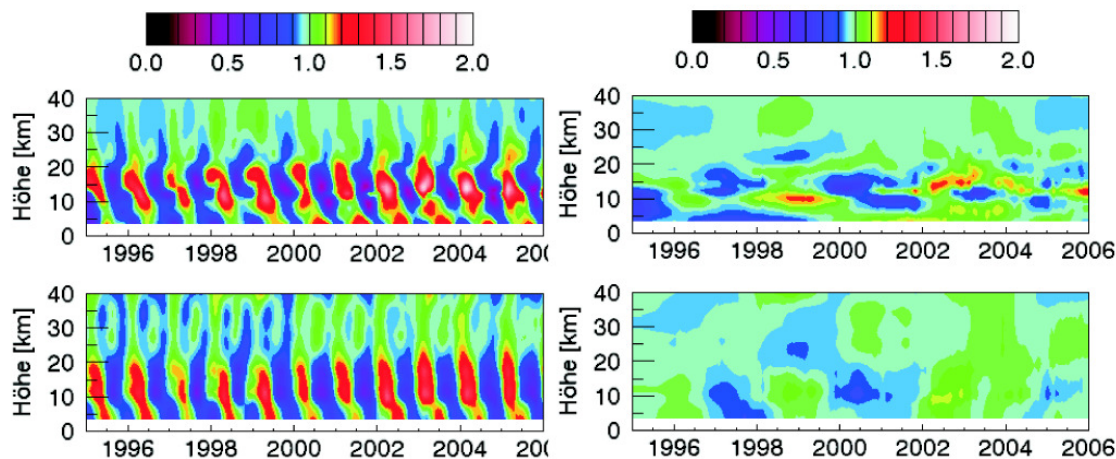


Abbildung 4.19: Anomalien der Ozonkonzentration. Links: Fit; rechts: Trend (Glättung und Interpolation siehe Text). Oben: Retrievalstrategie: klassische OE; unten: Retrievalstrategie: 4-Parameterfit

Abbildung 4.19 zeigt die geglättete Entwicklung der Ozonverteilung in Anomalien für Molekül-Zahlen pro Schicht. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Phase mit der Höhe ändert. Das Ozon-Maximum verschiedener Schichten hat unterschiedliche Ursprünge. Oberhalb von 30 km ist der ausgeprägte Jahresgang ausschließlich darauf zurückzuführen, dass die Luftdichte einen Jahresgang hat und beweist nicht, dass das Ozon-Retrieval in dieser Höhe noch sensitiv ist.

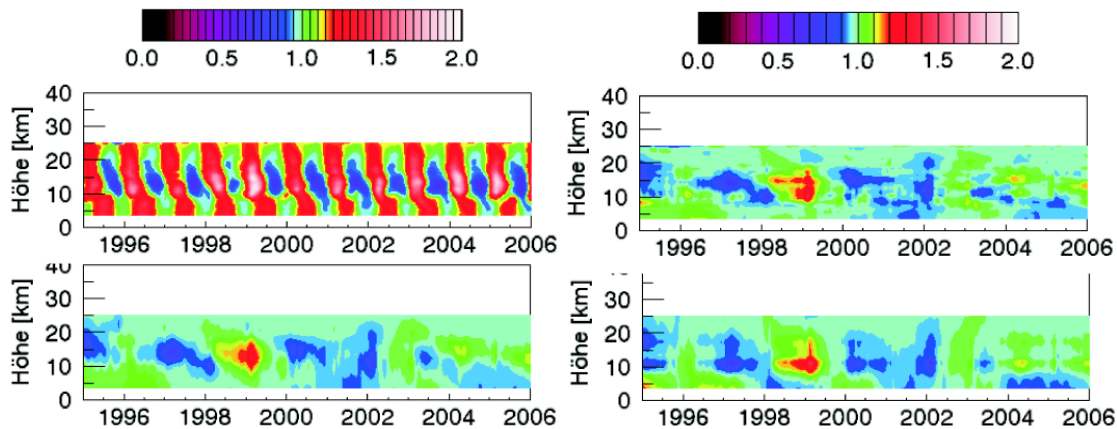


Abbildung 4.20: Zum Vergleich wie Abb.4.19 aber auf der Datengrundlage der Ozonsonden vom Hohen Peißenberg. Oben: links: Fit ; rechts: Ozonsondentrend. Unten: Ozonsondentrend geglättet mit Kernel: links: OE; rechts: 4-Parameter. Der Kernel erklärt nicht die Unterschiede der Trends der zwei Retrievalstrategien.

4.1.7 Die Diskussion der O₃-Auswertung

Die Ozonanomalie Abb.4.19 zeigt Besonderheiten in unterschiedlichen Höhen. Hierbei handelt es sich vor allem im Zeitraum 1995-2000 um eine periodische Struktur mit der Periode von ca 2 Jahren. Dies ist der Einfluss der quasi zweijährigen stratosphärischen Zirkulation, die entweder ozonreiche Luft aus der äquatorialen Zone oder ozonarme Luft von den Polen in die Region mittlerer Breite bringt. Diese ist überlagert mit dem Einfluss des letzten Sonnenzykluses. Brunner et al. [2006b] zeigten die Korrelation zwischen Anomalien der Sonnenintensität (Maximum 1999-2002) und Anomalien der Ozonkonzentration nach Höhen und Breitengrad aufgelöst. Eine Abbildung in [Brunner et al., 2006b] zeigt für 47°N eine signifikante positive Korrelation in der Höhe von 25 bis 30 km und eine signifikante negative Korrelation in der Höhe um die 15 km. Eine erhöhte Sonnen-Aktivität sorgt dafür, dass in der Stratosphäre durch die UV Strahlung mehr Ozon gebildet als abgebaut wird. Nicht so intuitiv ist die Antikorrelation in der Troposphäre, die man aber verstehen kann, da hier die Ozonbildung durch andere Reaktionen dominiert wird [Zahn et al., 2004].

Die solare Intensität des letzten 11-jährigen Sonnenzykluses erreichte Mitte 2000 ein erstes Maximum, zeigte 2001 ein kleines Minimum und wieder ein Maximum um 2002. Den umgekehrten Verlauf finden wir für Ozon (FTIR) in der Höhe von 15 km (Abb.4.19). Die Einflüsse der QBO und der Sonnenintensität sind bekannt, wurden aber noch nicht mit solarer Infrarotspektrometrie sichtbar gemacht. In Abb.4.20 wurden die Ozonsondendaten bezüglich der Zeitreihenanalyse gleichbehandelt wie die FTIR-Profile. Es ist erstaunlich, dass die FTIR-Profile ein vergleichbar deutliches Signal liefern.

Die Unterschiede zwischen oben und unten in Abbildung 4.19 verdeutlichen den Einfluss der Retrievalstrategie.

Die Datenverteilungen der Radiosonden und der FTIR-Messungen sind ungleich. Es wurden deutlich mehr FTIR-Spektren nach 2000 gemessen als in den ersten 5 Jahren. Insgesamt wurden FTIR-Profile von 645 Tagen verwendet. Die Radiosondenmessungen sind gleichverteilt. Es wurden 1412 Profile ausgewertet. Die in gleicher Weise durchgeführte dynamisch harmonische Regression DHR [Young et al., 2004] führt alleine schon zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen. Die unterschiedlichen Falschfarbenplots (Abb.4.20) deuten an, dass es sinnvoll sein kann, Zeitreihen mit verschiedenen Retrievalstrategien auszuwerten, um besser auf die wirkliche Entwicklung der Atmosphäre schließen zu können.

4.2 Die N₂O-Langzeitserie am Standort Zugspitze

In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass die Analyse von solaren bodengestützten Infrarotspektren eine Methode ist, um Information über Spurengaskonzentrationen höhenaufgelöst bis in die mittlere Stratosphäre abzuleiten. Dies gilt gleichermaßen für die Rekonstruktion eines Ozonprofils an einem Tag, wie für die Bestimmung von Langzeitentwicklungen auf der Zeitskala von Monaten und Jahren.

Ozon zeigt starke Absorptionsstrukturen von vielen Linien. In einem Infrarotspektrum sind auch starke Absorptionslinien von N₂O zu finden. Die Linientiefe geht von kaum sichtbaren schwachen Linien bis hin zur Totalabsorption. Besser als bei Ozon zeigen die Linientiefen der N₂O-Schwingungsbande die klassische Form (Kap.2.2 Abb.2.3). Die einzelnen Linien haben fast ideale Voigt-Form und das Molekül ist ein Paradebeispiel für die Gewinnung von Höhenauflösung durch die Druckverbreiterung der Absorptionslinie. Trotzdem ist die Bestimmung höhenaufgelöster Information über die Zeitentwicklung schwierig und birgt Gefahren (Abb.5.2). Die Problematik der Profilinvertierung bei N₂O liegt darin, dass der Anspruch an die Genauigkeit sehr hoch ist. Sehr grobe Information ist hier nicht viel wert. Über ein inertes Spurengas mit Lebenszeit von um die 120 Jahren [ICCP01] kann man allein durch die Kenntnis seiner Konzentration an der Oberfläche viel aussagen. In die Simulation eines Spektrums geht die absolute Molekülzahl, Druck und Temperatur in jeder Schicht ein.

Die interessante Information ist die relative Änderung zu einem Referenzprofil. Um die Auswirkung im gemessenen Signal zu bestimmen, kann die Abweichung zweier Gaskonzentrations-Profile $d\vec{x}$ betrachtet und mittels der K Matrix, das linearisierte Vorwärtsmodell auf das Spektrum übertragen werden.

$$d\vec{y} = K d\vec{x} \quad (4.10)$$

Ozon weicht in manchen Schichten bis über 50% ab. N₂O hingegen ist chemisch so inert, dass sein Volumen-Mischungs-Verhältnis auf der Monatsskala in der unteren Troposphäre nahezu konstant ist [GAW] und nur die Dynamik in der Höhe von 10-20 km dafür sorgt, dass $d\vec{x}$ von Tag zu Tag variiert. Da mehr als 50% der N₂O-Gesamtsäule sich bereits in der Teilsäule unterhalb von 8 km befinden, entsteht hier ein hoher Background. Die untere Teilsäule von N₂O hat nur auf Grund der Veränderungen in der Luftdichte eine Tag-zu-Tag-Schwankung. Interessant wird die N₂O-Konzentration erst nahe der Tropopausengrenze und

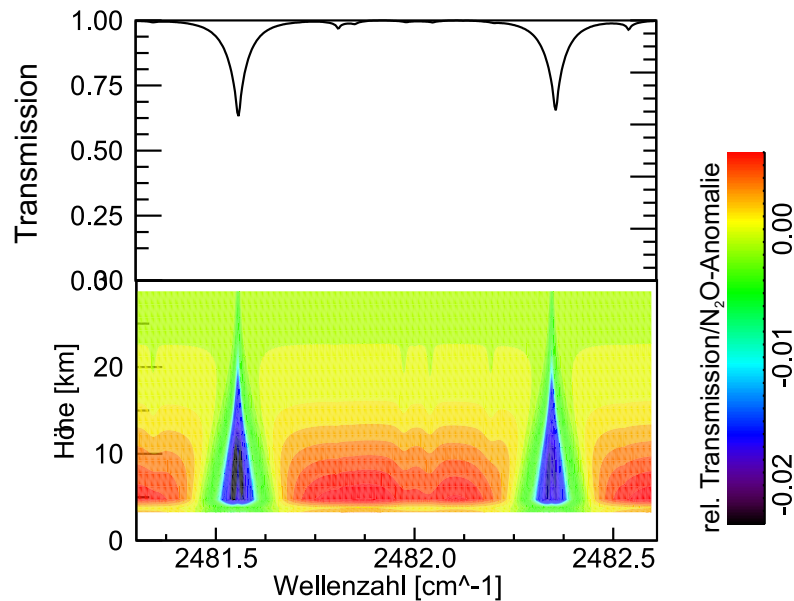


Abbildung 4.21: Oben: Absorptionslinien von N₂O; unten: $K \equiv \frac{dy[\%]}{dx[\%]}$ (K -Matrix, Jakobimatrix, “Weightingfunctions“). Dargestellt ist, wie die relative Transmission bei einer bestimmten Wellenzahl auf eine relative Änderung der N₂O-Konzentration in einer bestimmten Höhe reagiert.

in der unteren Stratosphäre. Wenn die Variationen, die die N₂O-Verteilung im Spektrum verursacht, ähnlich klein sind wie die Variationen, die typische Fehler in der Temperatur im simulierten Spektrum verursachen, ist eine Profil-Invertierung nicht mehr sinnvoll.

Die Bedingungen am Standort Zugspitze sind sehr gut, da dort für jeden Tag Druck- und Temperaturprofile von Radiosondenaufstiegen erhältlich sind und es daher möglich ist, Information über die vertikale Verteilung von N₂O abzuleiten. Es hat sich trotzdem gezeigt, dass es nicht sinnvoll ist, N₂O mit dem klassischen OE-Ansatz (wie bei O₃) zu invertieren. Aus der Analyse, welche Größe am deutlichsten eine Variationen der N₂O-Absorptionslinie im Spektrum verursacht und gleichzeitig noch nicht bekannt ist, wurde die N₂O-Tropopause eingeführt. Dies ist der Parameter, der die vertikale Verschiebung von Luftschichten beschreibt und oft direkt mit einer über die Temperatur definierten Tropopause korreliert.

Die Form von N₂O-Profilen wird zum Charakterisieren der aktuellen Schichtung in der Atmosphäre verwendet. Auch eine Bestimmung eines Trends in diesem atmosphärischen Parameter ist interessant. Die Langzeitentwicklung einer mittleren N₂O-Tropopause kann zeigen, ob sich die vertikalen Transporte Troposphäre-Stratosphäre oder die mittlere Höhe der Tropopause langfristig ändern. Die Entwicklung von N₂O, die mit der globalen Emission zusammenhängt, wird durch einen Skalierparameter beschrieben.

4.2.1 Die Bedeutung von N_2O für die Atmosphäre

Das Spurengas N_2O , auch als Lachgas bekannt, trägt zum Treibhauseffekt bei und zählt zu den Koyoto-Gasen. Die Menge an N_2O in der Atmosphäre hat seit der Industrialisierung im Jahre 1750 von 270 ppb [ICCP01] um 20% auf 320 ppb im Jahre 2005 zugenommen. Zusätzlich zu seinem Beitrag zur globalen Erwärmung verstärkt eine Zunahme der N_2O -Konzentration den stratosphärischen Ozonabbau. N_2O ist die wichtigste Quelle für NO_x in der Stratosphäre [Isaksen und Stordal, 1986]. Es gibt gekoppelte Störungen der Stickstoff- und Ozonchemie in der Stratosphäre. Die Lebenszeit von N_2O ist mit verantwortlich, dass diese längere Zeit andauern können [Prather, 1998]. Sie liegt bei ca. 120 Jahren und wird mittels Chemie-Transport-Modellen geschätzt. Die variieren zwischen 97 Jahren (Modell OSLO2D [Isaksen et al., 1990]) und 139 (Modell GSFC 2D) [ICCP01]. Die einzige Quelle für N_2O ist die Emission an der Erdoberfläche. Die Senken von N_2O sind außer Ablagerung am Boden Photodissoziation und Reaktion mit dem angeregten Sauerstoffradikal $\text{O}^{(1D)}$. Beide Reaktionen finden nur in der Stratosphäre statt, da für die Photodissoziation UV-Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 270 nm nötig ist und der Reaktionspartner $\text{O}^{(1D)}$ auch nur durch kurzwellige Strahlung gebildet wird.

Nicht nur die Unterschiede in den Lebenszeiten, sondern auch Differenzen zwischen berechneten Mittelwertprofilen (z.B. CTM-OSLO2) und gemessenen Profilen Abb.4.22 sind Hinweise auf Lücken im Verständnis der Chemie und des Transports von N_2O . Insitumessungen von vertikalen N_2O -Profilen durch Ballonaufstiege und Flugzeuge werden schon seit längerem durchgeführt. Es sind viele Profile in allen Breitengraden gemessen worden. Eine kontinuierliche Zeitreihe der N_2O -Konzentration existiert jedoch nur für die Oberfläche. An mehreren Standorten eines Insitumessnetzes wird N_2O gemessen. Die Quellen, hauptsächlich feuchte Wälder und landwirtschaftliche Nutzflächen, aber auch Brände und Industrie, sind zu 60 % auf der Nordhalbkugel. Hieraus folgt ein Konzentrationsunterschied von ca. 0.8 ppb bzw. 0.25% zwischen Nord und Südhalbkugel. Aus den Insitumessungen ist ein globaler Trend von $0.25 \pm 0.05\%/ \text{Jahr}$ [ICCP01] bekannt.

4.2.2 Die N_2O -Messungen mit solarer FTIR-Spektroskopie

Der Trend von N_2O wurde von Zander et al. [1994] mittels FTIR-Spektrometrie bestimmt. Hierbei ist der Trend im Zeitraum von 1951-1984 zu $0.23 \pm 0.04\%/ \text{Jahr}$ und im Zeitintervall 1984-1992 zu $0.36 \pm 0.06\%/ \text{Jahr}$ ermittelt worden. N_2O wird schon lange im Infraroten gemessen. Erstmals wird 1900 von Langley sein Vorkommen in einem Infrarotspektrum von 1876 nachgewiesen [Zander et al., 1994]. Seitdem wurden viele Infrarotspektren ausgewertet, um N_2O in der Atmosphäre zu quantifizieren. Die Analyse wurde an vielen Banden und vielen einzelnen Linien durchgeführt. Am Standort Zugspitze wurde die Gesamtsäule von N_2O im Wellenzahlenbereich von $2439.2 \text{ cm}^{-1} - 2440.0 \text{ cm}^{-1}$ bereits 1997 mit FTIR bestimmt [Sussmann und Schäfer, 1997].

Die Wahl der Mikrowindows

Innerhalb des UFTIR-Projekts wurden mehrere Mikrowindows diskutiert. Ein Vorschlag besteht aus den 3 Linien P8, R16, R17 einer N₂O-Bande im MCT Bereich (MCT ist der Name des verwendeten Detektors im Wellenzahlbereich zwischen 750 und 1200 cm⁻¹), auch zwei andere Banden im INSB-Bereich (Name des dort verwendeten Detektors) haben vielversprechende Linien. Der Vergleich der beiden Retrievals motivierte zu einer Korrektur der Linienstärke von N₂O im MCT-Bereich.

Um Konsistenz zwischen den Banden im INSB-Bereich und der Bande im MCT-Bereich zu bekommen, wurde ein Ensemble von 79 Spektren ausgewählt, bei dem innerhalb einer Stunde sowohl Spektren im INSB- wie auch MCT-Bereich gemessen wurden. Es ist nicht zu erwarten, dass die Profile im Detail gleich aussehen, da verschiedene Mikrowindows in verschiedenen Höhen unterschiedlich sensitiv sind und die Profile wie Retrievals verschiedener Instrumente betrachtet werden können. Die Gesamtsäule aber sollte in beiden MWs gut übereinstimmen; besonders der Mittelwert des definierten Ensembles.

Tatsächlich stimmen die Gesamtsäulen im Mittel nicht überein. Ergebnis der Studie ist Folgendes: Die N₂O-Liniendaten (HITRAN 2000) im Wellenzahlbereich 2480-2600 cm⁻¹ können als korrekt angenommen werden, die Retrievals resultieren im Mittel in einem Profil, das dem aus anderen Quellen konstruierten Aprioriprofil hinreichend ähnelt. Die N₂O Liniendaten (HITRAN 2000) im Wellenzahlenbereich 1100 – 1200 cm⁻¹ sind in sich hinreichend konsistent. Der Vergleich mit den Säulen, ausgewertet mit Linien in den Banden um 2500 cm⁻¹, zeigt, dass die Linienstärke aller N₂O-Linien im Bereich 1100 – 1200 cm⁻¹ um ca. 0.9725 skaliert werden muss. Die Studie verdeutlicht auch Folgendes: „Innerhalb einer Bande sind die Liniendaten meistens konsistent, die absoluten Linienstärken verschiedener Banden sind jedoch kritisch zu betrachten“. Für einen Profilfit müssen die Linienparameter korrigiert werden. Ein nachträgliches Korrigieren der Profile (wie es bei Säulenretrievals praktiziert werden kann) ist nicht möglich, da eine Zahl nicht genügt, um ein systematisch falsches Profil (gegeben durch N Zahlen) zu korrigieren. Wie sich die systematische Verformung durch die falsche Linienstärke auswirkt, ist von der Regulierung des Retrievals abhängig.

MCT				INSB		
MW	Moleküle		$\frac{S^{N_2O}}{S^{HITRAN2000}}$	MW	Moleküle	
cm ⁻¹	cm ⁻¹	0.975		cm ⁻¹	cm ⁻¹	
1161.34	1161.66	O ₃ HDO CH ₄	0.975	2481.300	2482.600	CH ₄ CO ₂ H ₂ O
1182.40	1182.83	O ₃ H ₂ O CH ₄	0.975	2526.400	2527.275	CO ₂ CH ₄
1183.25	1183.80	O ₃ H ₂ O CH ₄	0.975	2527.275	2528.200	CO ₂ CH ₄
				2537.950	2538.800	HDO CH ₄

Tabelle 4.4: Die für die Parameter-N₂O-Zeitserie verwendeten Liniendaten und Interferenzmoleküle

Die Konstruktion des N_2O -Aprioriprofils

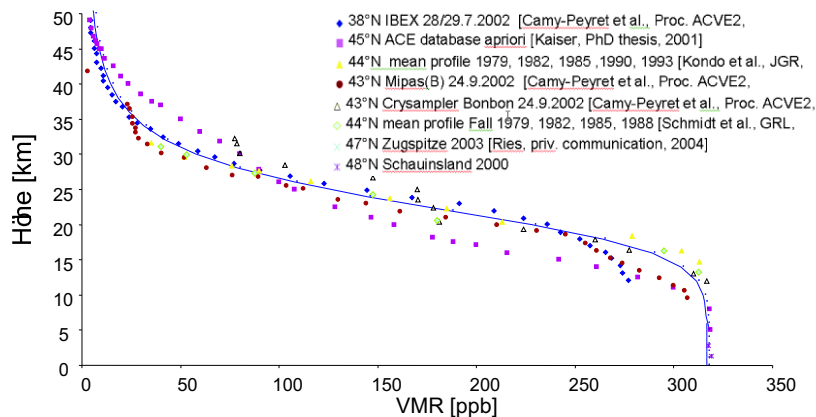


Abbildung 4.22: Die zur Konstruktion des Aprioriprofils (durchgezogene Linie) verwendeten Profilmessungen

Das Aprioriprofil soll möglichst alle verfügbaren Informationen beinhalten. Es sollte für den gesamten Zeitraum gültig sein. Die Quellen für Apriori-Wissen sind verschiedene Profilmessungen mittels Ballonflügen oder Flugzeugaufstiegen.

Breitengrad	Experiment	Datum	Gerät	Referenz
38°N	IBEX	28/29.7.2002	FTIR Ballon	[Camy-Peyret et al., 2004]
45°N	IBEX	28/29.7.2002	FTIR Ballon	[Camy-Peyret et al., 2004]
44°N	Mittelwert	1979, 1982, 1985, 1990, 1993	Insitu	[Kondo et al., 1996]
43°N	Mipas(B)	24.9.2002	FTIR Ballon	[Camy-Peyret et al., 2004]
43°N	Crysampler Bonbon	24.9.2002	Insitu	[Camy-Peyret et al., 2004]
44°N	Mittelwert Herbst	1979, 1982, 1985, 1988	Insitu	[Schmidt et al., 1991]
47°N	Zugspitze	2003	Insitu	[Ries, 2004]
48°N	Schauinsland	2000	Insitu	[GAW]

Tabelle 4.5: Zur Konstruktion des N_2O -Aprioriprofils verwendete Profilmessungen

Diese vertikalen Konzentrationsverteilungen sind zu unterschiedlichen Zeiten an unterschiedlichen Orten gemessen worden. Zusätzlich werden sie teilweise als Funktion von einer Höhe, des Drucks oder der potentiellen Temperatur ermittelt. Um ein N_2O -Konzentrationsprofil für das Jahr 2000 zu konstruieren, wurden die Profile mit dem bekannten Trend korrigiert (ein Skalierfaktor für alle Höhen). Für die Umrechnung von Druck und potentieller Temperatur $\theta(z)$ wurden alle Radiosondenaufstiege aller Messtage 1995-2005 gemittelt und ein mittleres $p(z)$ und $\theta(z)$ berechnet. Um aus den so erhaltenen Messpunkten ein mittleres N_2O -Profil zu konstruieren, wurden noch andere Informationen hinzugenommen. Diese Informationen haben mehr qualitativen Charakter.

1. Die Quelle von N_2O ist ausschließlich Emission am Boden

2. Die Troposphäre ist gut durchmischt.
3. Der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre ist langsam.
4. Die Senke für N₂O ist Photodissoziation mit UV-Strahlung und die Reaktion mit einem angeregten Sauerstoffradikal O(¹D).
5. Beide Prozesse finden in der Stratosphäre statt und nehmen nach oben hin zu.

Um ein möglichst gutes Aprioriprofil zu erhalten, das einem 10-Jahre-Mittelwert entspricht, haben wir eine Funktion gesucht, die möglichst einfach ist und die folgende Eigenschaften beschreibt:

1. In der unteren Troposphäre sorgt die gute Durchmischung für ein konstante N₂O-Konzentration; d.h. $\frac{dVMR(z)}{dz} = 0$
2. Da die Quelle am Boden ist und die Senke mit der Höhe zunimmt, ist das Verhalten des Volumen-Mischungs-Verhältnisses monoton fallend $\frac{dVMR(z)}{dz} < 0$ und die N₂O-Konzentration verschwindet in großen Höhen.
3. Die Tropopause trennt zwei Schichten durch geringen Transport. Die eine Schicht beinhaltet die Quelle (Troposphäre), die andere beinhaltet die Senke (Stratosphäre); somit gibt es nahe der Tropopause einen stärksten Gradienten.
 $-\frac{dVMR(z)}{dz}$ hat ein einziges Maximum.

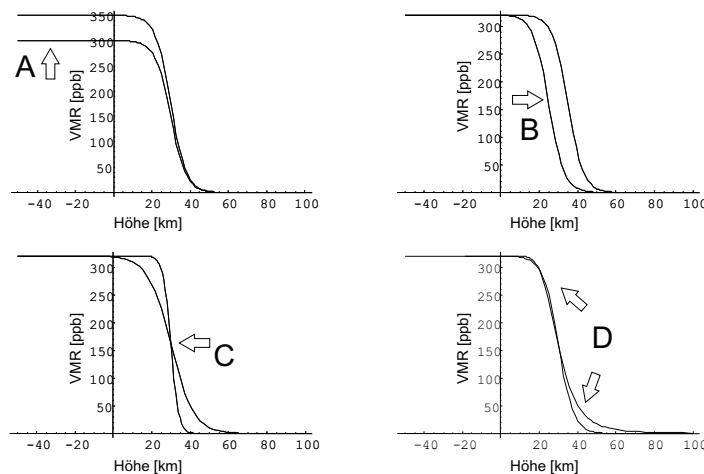


Abbildung 4.23: Einfluss der vier Parameter auf das Aprioriprofil.

Von den bekannten Kurven erfüllt die Fermi-Dirac-Verteilung sehr gut die geforderten Bedingungen.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_{Fermi})}{kT_{FD}}}} \quad (4.11)$$

$$VMR(z) = A \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{-(z-B_{Tropopause})}{c}}} (1 + Ez) \quad (4.12)$$

Zwei unterschiedliche Bereiche werden durch eine Trennschicht in einer bestimmten Höhe ($= f(B[\text{km}]))$ getrennt. Je nach Wahl des Parameters $C[\text{km}^{-1}]$ kann diese Trennung aufgeweicht werden. Somit wird hier eine effektive Transportrate zwischen Troposphäre und Stratosphäre beschrieben. Es sprechen keine physikalischen Gründe dafür, dass der Übergang in Höhe B symmetrisch ist. Im Gegenteil lassen die unterschiedlichen Transportprozesse in Troposphäre und Stratosphäre und die mit der Höhe kontinuierlich zunehmende N_2O -Senke durch Photolyse erwarten, dass das VMR von der Tropopausenhöhe bis zur oberen Stratosphäre langsamer variiert als in der Troposphäre. Dies wird dadurch beschrieben, dass der Parameter C aufgeteilt wird und einen höhenabhängigen Anteil besitzt $C = C_0(1 + Dz)$.

Um die Kriterien 1 zu erfüllen, wird ein weiterer Term eingeführt, der einem Kippen der Funktion Gl.4.11 gleich kommt. Die Variable E ergibt sich automatisch als Funktion aller anderen Parameter. Der Skalierparameter A beschreibt die N_2O -Konzentration am Boden. Das mittlere Aprioriprofil ergibt sich jetzt aus einem Fit der Funktion an die Messungen. Es gibt zwei Motivationen eine individuelle Wichtung der Messpunkte einzuführen. Erstens ist der Fehler in jeder Höhe und Messung unterschiedlich und zweitens beschreibt jede Messreihe mit unterschiedlicher Anzahl von Datenpunkten einen Zustand der Atmosphäre, bei einer Mittelung sollte jedoch jeder Zustand der Atmosphäre gleich gewichtet werden. Die Parameter, die sich aus dem Fit ergeben, sind in der Tabelle 4.6 zusammengefasst.

$A[\text{ppb}]$	$B[\text{km}]$	$C_0[\text{km}]$	$D[\text{km}^{-1}]$
316.6	23.0	2.53	0.041

Tabelle 4.6: Das Aprioriprofil, beschrieben durch 4 Parameter

Die Regularisation und Charakterisierung des N_2O -Retrievals

Um die Zeitserie N_2O auszuwerten, wurde das parameterisierte Retrieval in Kap.3.1 entwickelt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden verschiedene Strategien ausprobiert. Die hieraus gewonnenen Ergebnisse lieferten keinen klaren Nutzen, zumindest nicht ohne aufwändige Informationsanalyse.

Abbildung 4.24 zeigt, wie entscheidend die Regularisierung des Retrievals ist. Hier wird oben eine Kovarianzmatrix und unten die entsprechende Kovarianz eines Testensembles gezeigt. In allen drei Fällen sind beide Kovarianzen formähnlich. Das heißt, die Verteilung wurde jeweils vorgegeben und ist kein Ergebnis der Messung.

Um eine Regularisierung zu finden, die besonders geeignet ist, Trends zu bestimmen, wurden verschiedene OE- und Tikhonov-Regularisierungen ausprobiert: 1. S_a CTM Oslo mit Trend Erweiterung, 2. S_a Tropopause und Trend, 3. S_a 4-Parameter, 4. L_1 -Tikhonov, 5. L_2 -Tikhonov und 6. 3-Block-Tikhonov. Wie Abbildung 4.25 zeigt, haben verschiedene Regularisierungen deutlich unterschiedliche Kernels. Jedoch ist die Frage, welcher Kernel geeignet ist, schwer zu beantworten. Hierbei genügt es nicht, einen Smoothingfehler abzuschätzen, wie zur Bewertung eines einzelnen Retrievals.

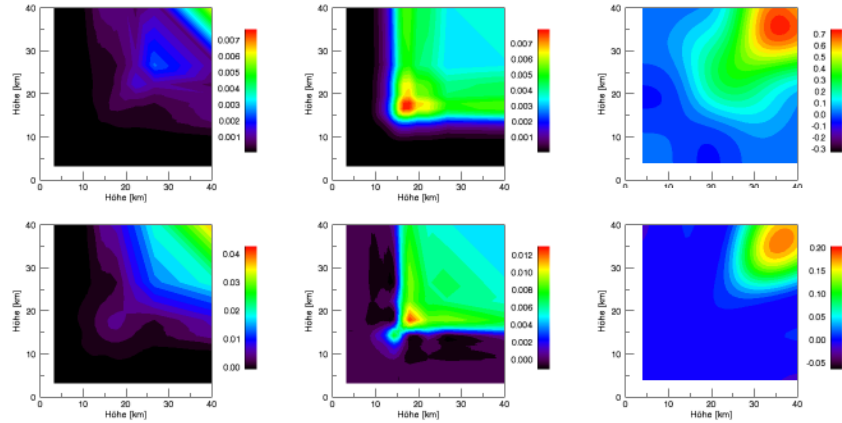


Abbildung 4.24: Gegenüberstellung von Apriori-Kovarianzen und der Kovarianzmatrix des Ergebnisses eines Testensembles. Links: $\text{CTM-}S_a$; Mitte: $\text{tropo-}S_a$; rechts: $4\text{-Parameter-}S_a$

Verschiedene Annahmen eines höhenabhängigen Trends können für unterschiedliche Strategien sprechen.

Soll ein Trend in definierten Teilsäulen bestimmt werden, ist die optimale Kernelform für die jeweilige Teilsäule eine Rechteckfunktion. Die Trends in andern Schichten als denen, die in der definierten Teilsäule liegen, verfälschen somit nicht den Trend der untersuchten

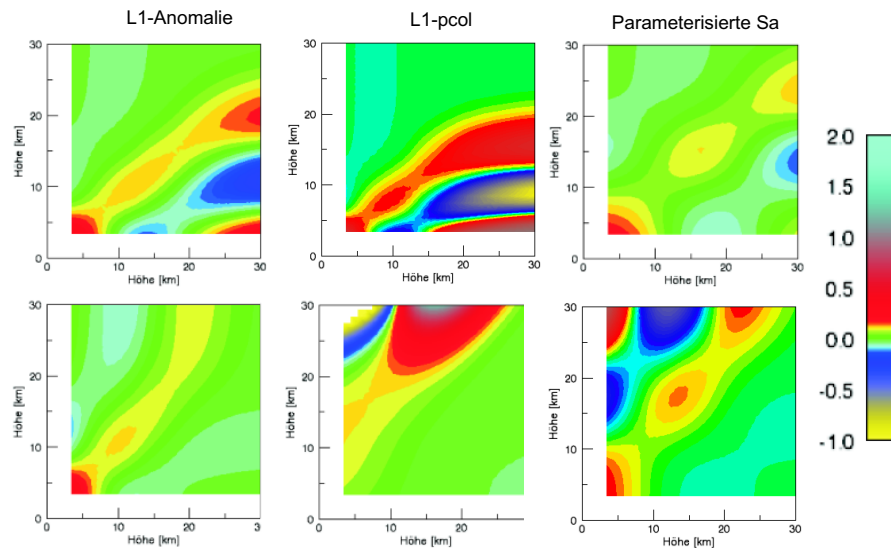


Abbildung 4.25: Drei verschiedene Regularisierungen: Links und Mitte: eine L_1 -Tikhonov-Regularisierung. Der L_1 -Operator ist einmal ein Differentialoperator für Anomalien (links) oder Moleküle pro Schicht (Mitte). Rechts: Zugspitze-UFTIR-Strategie, eine S_a konstruiert aus einer Kurvenschar. Der Kernel zeigt in der Troposphäre ähnliche Eigenschaften wie eine Anomalien- L_1 -Tikhonov-Regularisierung.

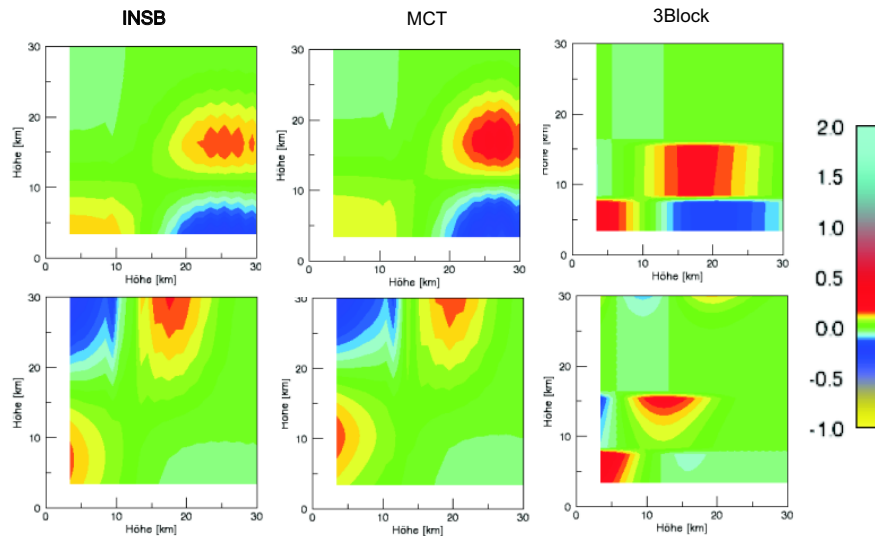


Abbildung 4.26: Retrievalstrategien, die parameterisieren: links (INSB) und Mitte (MCT): Skalier-Tropopausen-Parameterfit; rechts: L_1 -Anomalien-3-Block. Der Kernel ist jeweils dargestellt in: oben: Anomalien, unten: pcol

Teilsäule. Da das gemessene Licht immer durch alle Schichten geht, kann man dies nicht erreichen. Für die Bestimmung von Trends in Teilsäulen schlägt v.Clarmann und Grabowski [2006] eine Block-Tikhonov-Regularisierung vor. Hierfür zeigt Abbildung 4.26 einen Kernel. Die Regularisierungsmatrix wirkt wie ein parameterisiertes Retrieval. In jeder Schicht sollte ein Freiheitsgrad liegen.

Mit diesem Ansatz kann man erreichen, dass die Spalten eines Averaging Kernels in der Darstellung, in der die Teilsäulen-Regularisierung formuliert ist (L_1 -Anomalie, L_1 -VMR, L_1 -pcol), eine ideale Rechteck-Funktion besitzen. Der retrievete Wert in einer Schicht ist repräsentativ für alle Schichten der selben Teilsäule. Das Reduzieren des Profils auf drei Teilsäulen entspricht einer groben Parameterisierung des Profils.

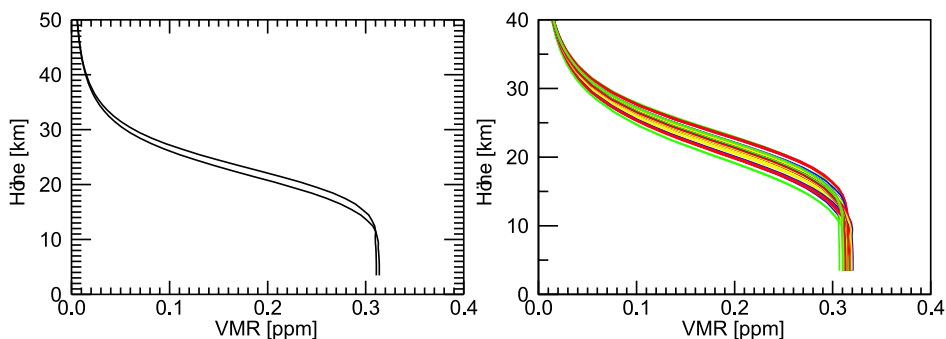


Abbildung 4.27: Beispiel für parameterisiert-retrieve N_2O -Profile. Rechts: typische Variabilität (die Tropopausenschwankung dominiert)

Das Fazit der Analyse ist: Bei einer Bestimmung höhenaufgelöster Trends dominiert der Einfluss der Regularisierung das Ergebnis. Da wir nicht in der Lage sind, die Wahl einer bestimmten Regularisierung zu begründen, verzichten wir vorerst lieber darauf höhenaufgelöst Informationen über einen N₂O-Trend aus FTIR-Spektren abzuleiten.

Die Analyse der N₂O-Zeitserie zeigt, dass die Variationen der Teilsäulen von N₂O durch Dynamik bewirkt werden. Die Tag-zu-Tag-Schwankungen der Tropopause betragen im Mittel über 1 km.

A. Meier beschreibt eine Deplatziierung der Luftpakete durch folgende Formel [Meier, 1996].

$$\begin{aligned} \text{für } z < z_{tropopause} \quad z_{neu} &= z_{mittel} + \frac{z_{mittel}}{z_{Tropopause}} \cdot dtrop \\ \text{für } z \geq z_{tropopause} \quad z_{neu} &= z_{mittel} + \frac{z_{Stratopause} - z_{mittel}}{z_{Stratopause} - z_{Tropopause}} \cdot dtrop \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$VMR(z_{neu}) = VMR(z_{mittel}) \quad (4.14)$$

Hierbei ist $dtrop$ der Tropopausenhub. Dieser beschreibt, in welcher Höhe ein Luftpaket, das im Mittel in einer Höhe z_{mittel} mit seinem VMR Wert zu finden ist, sich aktuell befindet.

Das aktuelle Profil ergibt sich somit aus $dtrop$ und einem Aprioriprofil $VMR_a(z_{mittel})$:

$$VMR(z) = VMR(z, dtrop, VMR_a(z_{mittel})) \quad (4.15)$$

Für das N₂O-Retrieval ist zusätzlich ein Skalierparameter für den Trend notwendig. Beispiele für retreivte N₂O-Profile zeigt Abbildung 4.27.

$$VMR(z) = \lambda_{skal} VMR(z, dtrop, VMR_a(z_{mittel})) \quad (4.16)$$

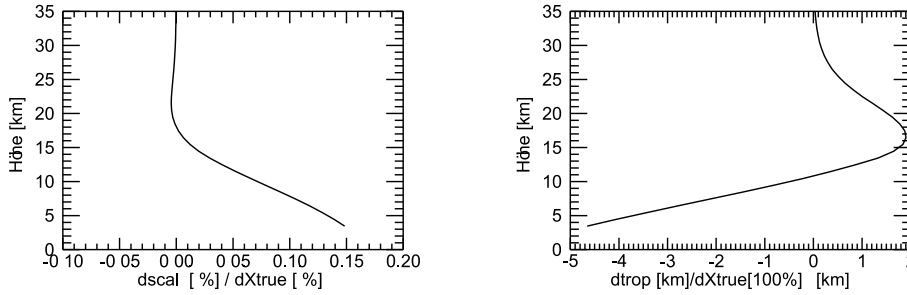


Abbildung 4.28: Links: der Kernel für den Skalierparameter. Rechts: Kernel für den Tropopausenversatz

Formal wird eine 2×2 Apriori-Kovarianzmatrix implementiert; diese ist diagonal. Ihre Varianzen für einen Skalierparameter und einen Tropopausenparameter sind so groß gewählt, dass sie keinen Einfluss auf das Retrieval haben.

Der Kernel bzw. die Sensitivität kann in verschiedenen Formen dargestellt werden (Kap.3.1). Wenn der wahre Zustand \vec{x}_{true} der Atmosphäre sich sehr gut durch die angenommene Modellvorstellung parameterisieren lässt, ist es sinnvoll, einen 2×2 Parameterkernel

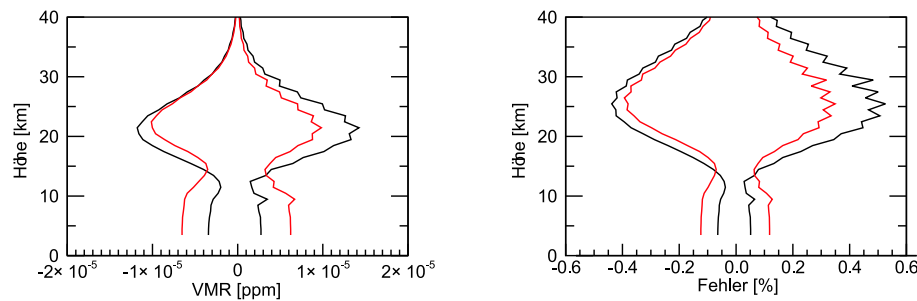


Abbildung 4.29: Fehler auf Grund der Temperaturunsicherheit. INSB (schwarz) MCT (rot). Links: VMR; rechts: % vom Apriori. Der Fehler aus einem einzelnen Retrieval ist positiv angetragen; ein über alle Spektren des Jahres 2003 gemittelter Fehler ist negativ angetragen.

zu betrachten. In unserem „freien“ Fit ist dieser ideal und entspricht der Einheitsmatrix. Anhand eines unsymmetrischen Kerns kann man abschätzen, wie das Retrieval reagiert, wenn die Atmosphäre von einem Profil, das gemäß Modellvorstellung (mathematisch beschrieben durch Gleichung 4.16) abweicht. Dies hilft beim Abschätzen eines „Smoothingfehlers“, der zustande kommt, da die Atmosphäre sich anders verhält als unser Modell es erlaubt. Die Betrachtung der Sensitivitätsfunktionen Abb. 4.28 der beiden Parameter gibt Aufschluss über die Auswirkung.

Alle anderen Fehler haben die selbe Bedeutung wie auch in einem OE-Retrieval. Der Temperaturfehler ist in Abbildung 4.29 dargestellt und auch in Tabelle 4.8 zu finden. Diese Fehler sind immer im Verhältnis zu der Variabilität der Parameter in Tab.4.7 zu sehen. Die Parameter sollten nicht korrelieren.

	INSB	MCT
σ_{Skal}	1.1 %	1.7 %
σ_{dtrop}	1.2 km	1.3 km
R	-0.35	-0.27

Tabelle 4.7: Statistik der einzelnen Retrievals in 2003

		$(S_T)_{INSB}$				$(S_T)_{MCT}$			
i		Skal	Dtrop	$\sqrt{ST_{ii}}$	$\frac{\sqrt{ST_{ii}}}{\sigma_i}$	Skal	Dtrop	$\sqrt{ST_{ii}}$	$\frac{\sqrt{ST_{ii}}}{\sigma_i}$
		[1E-3]	[km]		%	1E-3	km		%
Skal	[1E-3]	0.42	-0.030	0.6	5.9	1.5	-0.052	1.2	7.2
Dtrop	[km]	-0.030	0.0028	0.05	4.4	-0.052	0.0026	0.05	4.3

Tabelle 4.8: Temperatursensitivität der Parameter

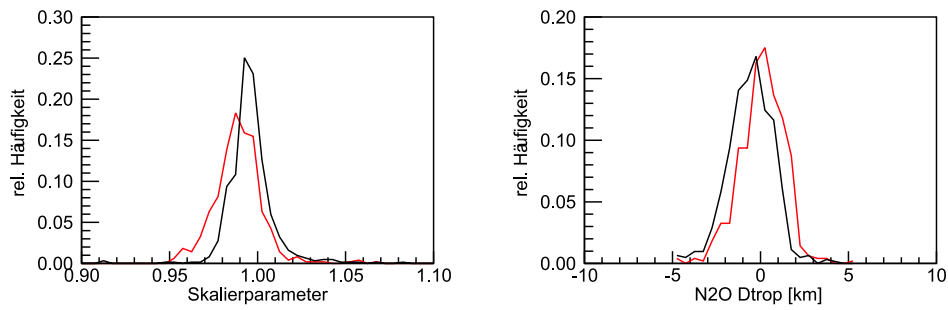


Abbildung 4.30: Links: die Häufigkeitsverteilung der Skalierparameter; rechts: die Häufigkeiten des N₂O-Tropopausenversatzes: INSB (schwarz) und MCT (rot)

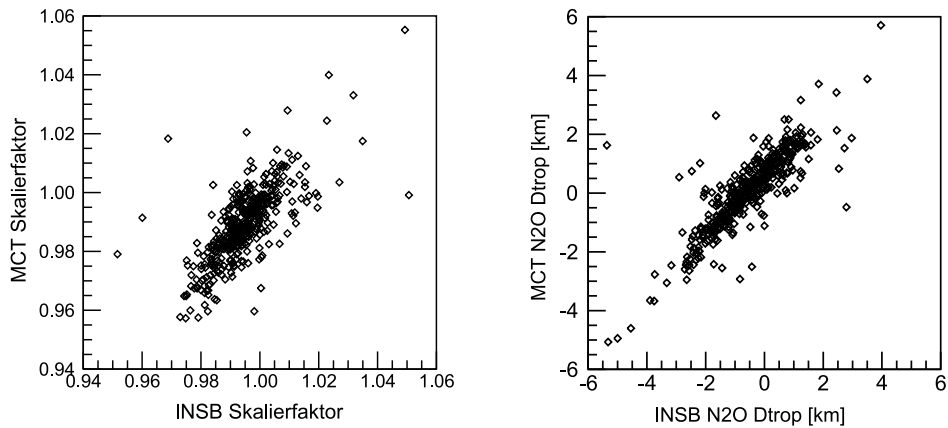


Abbildung 4.31: Links: Korrelation der retrieveden Skalierparameter. Rechts: Korrelation der retrieveden N₂O-Tropopausenverschiebungen

	Minimum	Maximum	Amplitude
	Tag.Monat	Tag.Monat	%
INSB	3.5	7.11	0.46
MCT	10.4	9.10	0.73

Tabelle 4.9: Jahresgang N₂O; Auswertungen im MCT und INSB Wellenzahlenbereich

R^2	R	A	B	\overline{Skal}_{INSB}	\overline{Skal}_{MCT}	σ_{INSB}^{Skal}	σ_{MCT}^{Skal}	Tage
0.46	0.68	0.77	0.22	0.995	0.989	0.0117	0.0134	421

Tabelle 4.10: Korrelation der N₂O-Skalierparameter von MCT mit INSB

R^2	R	A	B	\overline{Dtrop}_{INSB}	\overline{Dtrop}_{MCT}	σ_{INSB}^{Dtrop}	σ_{MCT}^{Dtrop}	Tage
			km	km	km	km	km	
0.71	0.84	0.87	0.55	0.53	0.091	1.25	1.30	421

Tabelle 4.11: Korrelation der N₂O-Tropopause MCT mit INSB

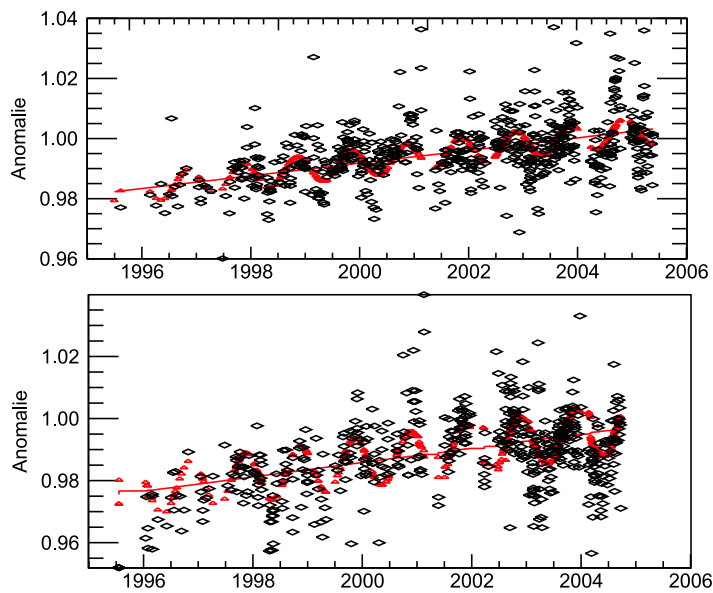


Abbildung 4.32: Zeitreihe der Skalierparameter: INSB (oben) und MCT (unten)

Fourier-Koeffizient	MCT			INSB		
	Trend %/10Jahr	unter G. %/10Jahr	ober G. %/10Jahr	Trend %/10Jahr	unter G. %/10Jahr	ober G. %/10Jahr
1	2.3	1.9	2.6	2.11	1.77	2.44
2	2.4	1.4	3.2	2.10	1.76	2.43
3	2.3	1.3	3.2	2.09	1.75	2.42

Tabelle 4.12: Trends für verschiedene Fits mit Boot-Strap. Links: MCT; rechts: INSB

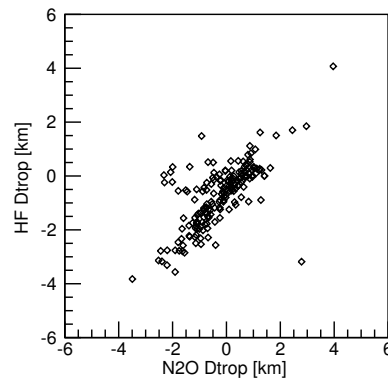
4.2.3 Die N₂O-Zeitserie über der Zugspitze

In Abbildung 4.30 sieht man, dass die Häufigkeitsverteilungen der Fitparameter der Auswertungen INSB gegenüber der von MCT verschoben sind. Die Zeitabhängigkeit von N₂O sieht man in Abbildung 4.32 für INSB oben und MCT unten. Um einen linearen Trend zu ermitteln, wurde eine Funktion mit der Periode von einem Jahr angefitet, erkennbar an den roten berechneten Werten. Als Trend ergibt sich $0.21 \pm 0.03\%/Jahr$ für INSB und $0.23\%/Jahr$ für MCT.

4.2.4 Die Korrelation der N₂O-Tropopause mit der HF-Tropopause

Mittelwert(HF)	R^2	R	A	B	σ_{HF}	Anzahl Tage
km				km	km	
-0.725320	0.500206	0.707252	0.747028	-0.543122	1.14915	181

Tabelle 4.13: Korrelation der HF-Tropopause mit der N₂O-Tropopause

Abbildung 4.33: Korrelation der HF-N₂O-Tropopause

Um zu untersuchen, ob die Größe N₂O-Tropopause ein atmosphärischer Parameter ist, der auch für andere Gase eine Bedeutung hat, wird das selbe Verfahren für das Molekül HF angewendet. HF ist geeignet hierfür, da es auch sehr langlebig ist. HF wird benutzt, um die stratosphärische Dynamik zu charakterisieren [Washenfelder et al., 2003]. Das Retrieval verwendet den Wellenzahlenbereich 4038 – 4040 cm⁻¹ [Matthes, 1997]. Die Information in diesem reicht nur für eine unabhängige Größe aus (DOF=1). Der Trend von HF kann nicht vernachlässigt werden. Es ist möglich, den Trend in erster Näherung als linear zu beschreiben. Nach der Überlegung in Kapitel 3.1 wirken so alle Spektren zusammen, um eine Größe zu bestimmen.

Die aktuelle Messung wird im 1. Iterationsschritt nur zur Charakterisierung der täglichen Dynamik herangezogen. Somit werden aus Messungen von Spektren von N Tagen N+1 Größen abgeleitet; hierzu braucht der DOF in jedem Spektrum nicht viel größer als DOF=1 zu sein.

Wir starten mit der selben Modellvorstellung wie sie in Gleichung 4.16 für ein N₂O-Profil angesetzt wurde. Um jeweils ein mathematisch gut gestelltes Problem zu bekommen, wird jedoch immer entweder die Apriori-Varianz des Skalierparameters oder des Tropopausen-Parameters auf einen sehr kleinen Wert gesetzt, der andere wird jeweils sehr groß gewählt. Dies wird im Folgenden mit $S_a^{Skal} = 0$ bzw. $S_a^{dtrop} = 0$ abgekürzt. Folgende Schritte wurden durchgeführt:

1. HF-Einzelretrievals mit $S_a^{dtrop} = 0$ werden erstellt
2. Bestimmung des linearen Trends und Erstellung einer Tabelle für Skalierparameter
3. HF-Einzelretrievals mit $S_a^{Skal} = 0$ werden erstellt. Skalierparameter aus der Tabelle ist fester Aprioriwert
4. Bestimmung der Tagesmittelwerte der HF-Tropopause
5. Kalibrieren des Apriori bis der Mittelwert HF-Tropopause mit dem Mittelwert der N₂O-Tropopause übereinstimmt.

6. HF-Einzelretrieval mit $S_a^{dtrop} = 0$ werden erstellt; Diesmal mit dem verbesserten Aprioriprofil
7. Wie 2.
8. Wie 3.
9. Wie 4.

Das Kalibrieren des Aprioriprofils von HF ist gerechtfertigt, da das vorhandene Aprioriprofil weder eigens für den Zeitraum noch für den Breitengrad optimiert wurde.

Die Korrelation zwischen der HF- und N_2O -Tropopause zeigt Abbildung 4.33. In Tabelle 4.13 ist die Güte der Korrelation mit $R^2 = 0.50$ quantifiziert. Die Parameter A und B $dtrop_{HF} = A \cdot dtrop_{N_2O} + B$ können durch Wahl des Aprioriprofils optimiert werden.

4.2.5 Die Diskussion der Ergebnisse der N_2O -Auswertung

Die Untersuchung verschiedener Regularisierungen zeigt, dass es nicht sinnvoll ist, einen höhenaufgelösten N_2O -Trend aus FTIR-Spektren abzuleiten. Die Trends, die aus der N_2O -Zeitreihe abgeleitet wurden, stimmen aber sehr gut mit dem Trend von Insitumesstationen überein. Der Trend der INSB Auswertung ergibt $0.21 \pm 0.03\%/Jahr$ (Tab.4.12); der des IPCC Berichts $0.25 \pm 0.05\%/Jahr$ ICCP01. Der Trend der MCT-Auswertung $0.23\%/Jahr$ (Tab.4.12) beruht auf einer kürzeren Zeitreihe (Abb.4.32). Eine systematische Fehlerquelle für die Bestimmung des Trends in der Troposphäre ist die implizite Annahme, dass der Trend höhenkonstant ist. Dieses wird durch die Ergebnisse von Kapitel 5 belegt. Zufällige Fehler wie Unsicherheiten im Temperaturprofil sind zwar vorhanden und beeinflussen das Einzelprofil, aber nicht den Trend. Die Kreuzvalidierung der MCT und INSB Auswertungen zeigen systematisch Unterschiede. Die Tagesmittel der Skalierfaktoren der MCT und INSB Auswertungen korrelieren nur mit $R = 0.68$, und die Tropopausenhöhen besser mit $R = 0.84$, wie aus Tabellen 4.10 und 4.11 hervorgeht und die Abbildung 4.31 zeigt. Für den Unterschied in den Ergebnissen eines MCT und INSB Tagesmittels gibt es folgende Ursachen:

1. keine wirkliche Koinzidenz
2. Messfehler durch weißes Rauschen
3. unterschiedliche Auswirkungen eines falschen Temperaturprofils
4. Abweichen der Atmosphäre von der Modellbeschreibung Gl.4.16
5. inkonsistente Liniendaten und damit Vorwärtsmodellfehler in einem der beiden spektralen Bereiche

Die ersten der aufgezählten Fehler verursachen eine schlechte Korrelation der retrieveden Größen. Die Korrelation von $R = 0.68$ für den Skalierparameter und $R = 0.84$ für die retrievede N_2O -Tropopause könnten allein durch die zufälligen Fehler 1 bis 4 erklärt werden.

Der Offset in der ermittelten Skalier-Parameter-Beziehung $B=0.22$ (Tab.4.10, Abb.4.31 links) und in der Beziehung der Tropopausenhöhe (Tab.4.11, Abb.4.31) $B=0.55$ km sind Hinweise auf einen systematischen Fehler. Die Skalierung der Linienintensitäten mit 0.975 muss noch einmal überdacht werden. Die Liniendaten der INSB Auswertung sind zuverlässiger und wir glauben der Auswertung in diesem Wellenzahlenbereich.

Eine Kreuzvalidierung mit HF zeigt, dass die definierte N_2O -Tropopause gut mit der HF-Tropopause korreliert. Das VMR von HF nimmt mit der Höhe zu und ein Tropopausenhub hat auf die HF-Gesamtsäule eine andere Auswirkung als auf die N_2O -Säule. Die Gesamtsäulen von N_2O und HF werden oft benutzt, um die Dynamik herauszurechnen.

Ehhalt et al. [1983] haben gezeigt, welche Mechanismen zu einem vertikalen Verschieben von Luftpaketen führen. Diese vertikale Bewegung zusammen mit den mittleren Profilen erklärt die von der Höhe abhängige Varianz und Korrelation mit höher und tiefer liegenden Schichten für verschiedene Spurengase. Jedem Luftpaket einer bestimmten Höhe kann eine Höhe zugeordnet werden, in der es sich im Mittel befindet. VMR ist eine Größe, die bei der vertikalen Verschiebung eines Luftpaketes erhalten bleibt. Deswegen sieht für alle Spurengase die Transformation des VMR-Profiles gleich aus. In der Praxis wird ein Profil als Vektor beschrieben. Dessen Komponenten sind die VMR-Werte eines Luftpaketes. Ein anderer Vektor beschreibt die zugehörigen Höhen. Auf Grund der Dynamik ändert sich der Vektor VMR nicht, sondern nur der Vektor, der die zugehörigen Höhen beschreibt. Beide Retrievals (N_2O und HF) können Informationen über die Transformation, die dieser Höhenvektor an einem bestimmten Tag erfährt, liefern. Da die Information beschränkt ist, suchen wir eine Parameterisierung, die so eine Transformation beschreibt. Die Formel von Meier [1996] (Gl.4.16) ist so eine Transformation. Die gute Korrelation zwischen ihren Tropopausen ist nicht im Widerspruch zu der mäßig guten Korrelation mit der Temperaturtropopause ca. $R = 0.4$.

Für diese Korrelation ist es nötig, dass die Atmosphäre sich so verhält, wie es die (Gl.4.16) beschreibt. Die N_2O - bzw. HF-Tropopause ist eine Größe, die die stratosphärische Verteilung charakterisiert. Es ist nicht möglich aus einem Spektrum, das Beiträge aus allen Höhen beinhaltet, eine scharfe Grenze zu bestimmen. Trotz dieser abstrakten Bedeutung eignet sich der neue Parameter sehr gut als Apriori-Information beim Retrievern anderer Spurengase. Das nächste Kapitel 4.3 stellt die erste Anwendung der N_2O -Tropopause als Apriori-Wissen beim Retrievern von Methan dar.

4.3 Die Langzeitentwicklung der Methankonzentration über der Zugspitze

In diesem Kapitel wird eine Abschätzung der Entwicklung der Methankonzentration in der Stratosphäre und der Troposphäre gegeben. Durch die Kenntnis des Methantrends an der Oberfläche (Insitu-messungen) und der aktuellen Tropopausenhöhe (N_2O -Tropopause mittels FTIR) wurde die Rekonstruktion der zwei Methankonzentrationen aus solaren Absorptionslinien ermöglicht.

4.3.1 Die Bedeutung von Methan

Methan ist die einfachste und auf der Erde am häufigsten vorkommende Kohlen-Wasserstoff-Verbindung. Bio-, Sumpf-, Grubengas-, Holz- und Erdgas bestehen hauptsächlich aus Methan [Wikipedia]. Bakterien erzeugen Methan bei der Zersetzung organischer Verbindungen unter Luftabschluss wie z.B. in Sümpfen, Reisfeldern, in Mägen von Wiederkäuern und bei

Termiten [ICCP01]. Auf andere Weise wird Methan im Erdinneren bei hoher Temperatur und hohem Druck gebildet. Es kann dann bei Vulkanausbrüchen freigesetzt werden. 2005 wiesen Keppler et al. [Keppler et al.] nach, dass Pflanzen auch Methan emittieren können. Methan wird in der Atmosphäre durch Reaktion mit OH und in der Stratosphäre zusätzlich durch Reaktion mit O(^{1D}) und Cl abgebaut [ICCP01]. Aus Eisbohrkernen ist bekannt, dass die Methankonzentration vor 1000 Jahren ca. 750 ppb betrug. Seit der Industrialisierung hat sich die Methankonzentration in der Atmosphäre verdreifacht [ICCP01], [Etheridge et al., 1998].

Methan gilt als drittwichtigstes Treibhausgas und zählt zu den Kyoto-Gasen. Zusätzlich hat CH₄ auf troposphärisches Ozon und stratosphärischen Wasserdampf Einfluss [Kley et al., 2000], [Lelieveld et al., 1998]. Sein direkter Beitrag zur Klimaerwärmung wird auf 2.43 W m^{-2} [ICCP01] und sein zusätzlicher indirekter Beitrag wird auf über 0.13 W m^{-2} geschätzt [Shindell et al., 2005]. Durch Reaktionen mit OH in der Stratosphäre, wird effektiv Wasserdampf in die Stratosphäre befördert [Abbas et al., 1996]. Dies verstärkt das Bilden von polare stratosphärischer Wolken, die einen verstärkten Ozonabbau zur Folge haben. Außerdem nimmt die Quellstärke von Methan auf Grund der Klimaerwärmung zu [Worthy et al., 2000], [Gedney et al., 2004], [Shindell et al., 2004].

4.3.2 Die Konzentrationsverteilung und Zeitentwicklung von Methan

Die am weitesten zurückreichende Zeitreihe für troposphärische Methankonzentration liefert die in Eisbohrkernen eingeschlossene Luft [Chappellaz et al., 1990]. Nach dem Kyoto-Protokoll wurde das Insitumessnetz GAGE/AGAGE [Cunnold et al., 2002] ausgebaut. Hier messen verschiedene Stationen kontinuierlich die Konzentrationsentwicklung am Boden. Die sehr genauen Insitumessungen an der Oberfläche werden durch Profilbestimmung mit Messgeräten auf Ballonen und Flugzeugen ergänzt. Zusätzlich werden an einigen Standorten hochaufgelöste solare Absorptionsspektren gemessen. Hieraus kann die Gesamtsäule von Methan abgeleitet werden [Levine et al., 1985]. Das Messnetz bodengestützter solarer Infrarotabsorptionsspektrometer wurde seit 1995 ausgebaut und beinhaltet allein 6 Stationen in Europa [Dils et al., 2006]. Die Bestimmung der Gesamtsäule von Spurengasen ist nicht nur eine Ergänzung zu Messungen am Boden, sondern dient zusätzlich dazu, Satellitendaten zu validieren [Sussmann und Buchwitz, 2005], [Dils et al., 2006], [Sussmann et al., 2005a].

Die Ergebnisse der flächendeckenden Messungen zusammen mit einem inversen Modell liefern die erste Bestätigung, dass die Pflanzen im Regenwald eine unterschätzte Methan-Quelle sind [Frankenberg et al., 2006], [Frankenberg et al., 2005].

Die Vielzahl der natürlichen und antropogenen Quellen erschweren eine Zuordnung von gemessenen Veränderungen zu ihren Ursachen. Daher ist es nicht möglich, wie bei dem langlebigen Gas N₂O, aus einer CH₄-Insitumessung auf die für die Atmosphäre repräsentative CH₄-Konzentration zu schließen. Dies wird deutlich, wenn man vergleicht, wie unterschiedlich die Jahreszyklen von Methan an verschiedenen Standorten sind. Diese können sowohl aus Modellvorhersagen als auch aus Daten der Insitumessstationen berechnet werden. Typisch für den Jahresgang von Methan sind 2 Maxima, eines im Frühjahr und eines im Herbst [GAW]. Dies wird auf zwei Phänomene zurückgeführt [Khalil et al., 1993]: Erstens hat die

Emissionsrate von Methan einen ausgeprägten Jahresgang und zweitens hat die Senke durch Reaktion mit den OH-Radikalen einen anderen Jahresgang.

Um die Jahresgänge der Quellen und Senken von Methan zu bestimmen, werden diese aus Methanmessungen mittels inverser Modellierung rekonstruiert.

Eine aktuelle Fragestellung

In den letzten Jahrzehnten wurde ein variabler CH_4 -Trend beobachtet [ICCP01], [GAW]. Bei Gesamtsäulen-Retrievals mittels bodengestützter solarer Infrarotspektrometrie dominiert die stratosphärische Variabilität die Veränderung der Methan-Gesamtsäule zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tagen. Diese Variabilität beträgt über der Zugspitze (2964 m ü. NN) ca. 1.5 – 2.0% [Sussmann et al., 2005a], über dem Kit Peak ca. 1.5% [Washenfelder et al., 2003]. Die Bestimmung eines Methan-Trends aus Gesamtsäulen wird wesentlich verbessert, wenn man die Dynamik herausrechnen kann.

Washenfelder et al. [2003] haben eine Methode entwickelt, mit Hilfe koinzidenter Messungen von anderen Spurengasen, genau das troposphärische Methan zu extrahieren. Hierfür wird zusätzlich zu CH_4 auch die Gesamtsäule von HF und Sauerstoff rekonstruiert. Aus verschiedenen Messungen ist eine näherungsweise lineare Beziehung zwischen dem Volumenmischungsverhältnis von HF (HF_{VMR}) und CH_4 (CH_4_{VMR}) bekannt [Luo et al., 1995].

$$b = \frac{\partial \text{CH}_4_{\text{VMR}}}{\partial \text{HF}_{\text{VMR}}} \quad (4.17)$$

Mit der Annahme von $\text{HF}_{\text{VMR}}(z) = 0$ in der Troposphäre ergibt sich für die troposphärische Teilsäule $\text{CH}_4_{\text{col}}^{\text{trop}}$ [Washenfelder et al., 2003]:

$$\text{CH}_4_{\text{col}}^{\text{trop}} = \text{CH}_4_{\text{col}}^{\text{tot}} - b * \text{HF}_{\text{col}} \quad (4.18)$$

Hierbei ist $\text{CH}_4_{\text{col}}^{\text{tot}}$ die Methangesamtsäule, die direkt im Retrieval bestimmt wird. Washenfelder et al. bestimmen zusätzlich die Sauerstoff-Gesamtsäule. Die Luftsäule und der Bodendruck hängen über eine lineare Beziehung mit der O_2 -Säule zusammen. Für das troposphärische Volumen-Mischungs-Verhältnis ergibt sich somit:

$$\text{CH}_4_{\text{VMR}}^{\text{trop}} = 0.2095 \frac{\text{CH}_4_{\text{col}}^{\text{tot}} - b * \text{HF}_{\text{col}}}{\text{O}_2_{\text{col}}^{\text{tot}}} \quad (4.19)$$

Diese Normierung mittels einer retrieved Gesamtsäule hat den Vorteil, dass sich Fehler wie falscher Zenitwinkel, Druck- und Temperaturprofil teilweise kompensieren. Diese Fehler beeinflussen alle Säulenretrievals in ähnlicher Weise. Washenfelder et al. können mit ihrer Methode gemittelt troposphärisches Methan mit einer Präzision von 0.5% bestimmen. Die Kenntnis der linearen Beziehung zwischen HF und CH_4 ist für die Genauigkeit der limitierende Faktor.

Andere Ansätze, wie in [Schneider et al., 2004], [Griesfeller et al., 2006] und [Rinsland et al., 2006] beschrieben, nutzen die Information aus der Druckverbreiterung, um Troposphäre und Stratosphäre zu trennen. Auch im UFTIR-Projekt wurden mittels Tikhonov/OE-Regularisierung Zeitreihen von CH_4 -Profilen erstellt.

4.3.3 Das Methan-Retrieval am Standort Zugspitze

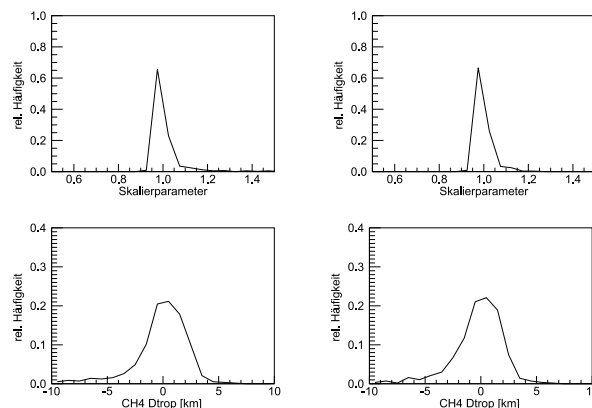


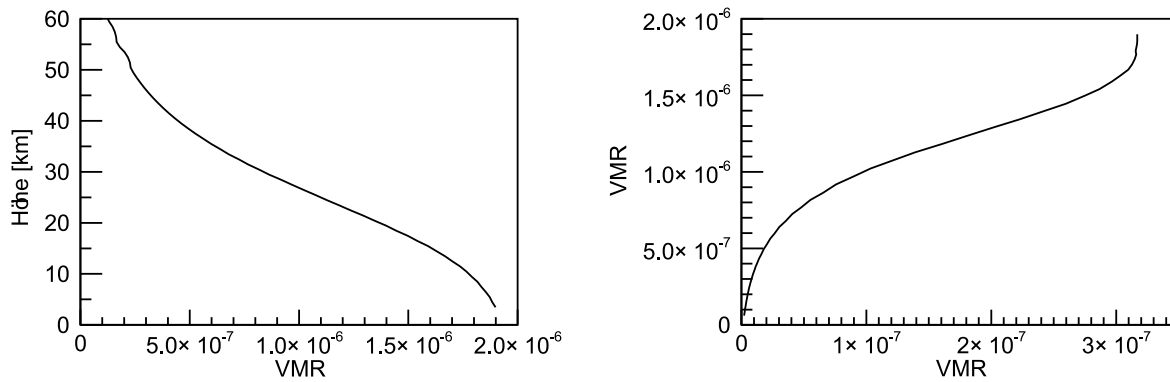
Abbildung 4.34: Die Häufigkeitsverteilung der Fitparameter der Retrievals. Links: R.(I); rechts: R.(II); oben: Skalierparameter; unten: Tropopausenhub

Um am Standort Zugspitze möglichst gut die Entwicklung von Methan in den letzten zehn Jahren zu quantifizieren, wurden verschiedene Retrievalstrategien entwickelt und verglichen. Die Datengrundlage sind 2395 FTIR-Spektren im Wellenzahlenbereich von $2400 - 2900 \text{ cm}^{-1}$. Ein analoges Vorgehen, wie Washenfelder et al. es vorschlugen, ist nicht möglich, da kein Sauerstoffsäulenretrieval im Wellenzahlenbereich bei 6000 cm^{-1} möglich ist. Ähnliche Ansätze wie in [Schneider et al., 2004], [Griesfeller et al., 2006] und [Rinsland et al., 2006] wurden im Rahmen des UFTIR-Projekts ausprobiert. Die Ergebnisse der Trendbestimmung lassen erwarten, dass die Retrievalstrategie noch verbessert werden kann.

Als Konsequenz wurden 4 Retrievals durchgeführt, die auf dem parameterisierten Invertieren basieren. Die Entscheidungskriterien für die beste Retrievalstrategie ist die Genauigkeit, mit der troposphärisches Methan bestimmt werden kann und die Möglichkeit höhenaufgelöste Information zu erhalten. Der Fokus hierbei liegt nicht auf dem Einzelretrieval, sondern auf der Langzeitentwicklung.

Retrievalstrategie (I) folgt der Strategie, die für das N_2O -Retrieval entwickelt wurde. Hierbei wird das Profil durch 2 Parameter charakterisiert: ein Parameter für die Dynamik und ein Skalierparameter. Retrievalstrategie (II) ist eine direkte Konsequenz aus Unzulänglichkeit in (I). Die Tropopause kann nicht gut unabhängig von dem Skalierparameter retrieved werden. Die Konsequenz ist die Einführung von Zusatzinformationen über die Tropopausenhöhe im Sinne von einer vorgegebenen Apriori-Varianz für die Tropopausenhöhe und den Skalierparameter.

Dieser Algorithmus liefert bessere Ergebnisse. Zwei Tatsachen, nämlich dass die Tropopausenhöhe schon durch ein N_2O -Profilretrieval bestimmt wird und dass die Korrelation der N_2O - und CH_4 -Konzentrationen in der Stratosphäre aus Modellstudien und Insitumessungen bekannt sind, motivieren die Retrievalstrategien (III) und (IV). Hierbei wird die Information, die aus einem N_2O -Parameter-Retrieval abgeleitet wurde, als Apriori-Information mitverwendet. Retrievalstrategie (III) beschränkt sich auf das Ableiten eines Skalierparameters. Retrievalstrategie (IV) führt zusätzlich einen Parameter ein, der das Kippen des Profils zulässt.

Abbildung 4.35: Links: Aprioriprofil für CH₄; rechts: VMR-CH₄ versus VMR-N₂O

Dieser nutzt die Information aus der Druckverbreiterung von Methan, um eine Höhenauflösung über den Trend zu erhalten. Der Vorteil von Retrievalstrategie (IV) besteht darin, dass die Höheninformation, die in der Druckverbreiterung der Absorptionslinien liegt, trotz der vorbestimmten Tropopausenhöhe genutzt werden kann. Nur so ist es möglich, die höhenaufgelöste Langzeitentwicklung von Methan zu untersuchen, wie es anschließend demonstriert wird. Wichtig ist hierbei, dass trotz der parameterisierten Invertierung alle etablierten Techniken für die Charakterisierung anwendbar sind.

Die Wahl der Mikrowindows

Die Absorptionslinien, die für die Invertierung ausgesucht wurden, sind im Wellenzahlenbereich von 2600 – 2950 cm⁻¹ Tab.4.14. Die verwendeten Linendaten stammen aus der Datenbank HITRAN 2004 [Rothman et al., 2005].

Mikrowindow	Linie	Linienstärke	E_{unten}	andere Moleküle
2613.70-2615.40	2614.0199	1.885E-22	10.48160	HDO,H ₂ O,CO ₂
	2614.7789	3.017E-22	31.44240	HDO,H ₂ O,CO ₂
2650.60-2651.30	2651.033100	1.673E-22	31.4424	HDO,CO ₂
2835.53-2835.80	2835.676300	1.888E-22	62.8768	HDO,H ₂ O
2903.60-2904.025	2903.875700	6.009E-22	219.91350	HDO
2921.07-2921.59	2921.331850	9.349E-22	293.1787	HDO,H ₂ O,CO ₂

Tabelle 4.14: Die für Methan verwendeten Absorptionslinien

Im UFTIR-Projekt wurden diese spektrale Bereiche als geeignet befunden [UFTIR].

Die Konstruktion des Aprioriprofils

Das Aprioriprofil ist ursprünglich für ein klassisches OE-Profilretrieval im Rahmen des UFTIR-Projekts konstruiert worden. Hier wurde analog zur Konstruktion des N₂O-Aprioriprofils vorgegangen. Im Unterschied zu N₂O hat Methan eine Senke in der Tropo-

sphäre. Die Reaktion mit OH findet auch unterhalb der Tropopause statt. Die Konsequenz hieraus ist ein im Vergleich zu einem N_2O -Profil stärkerer Gradient in der Troposphäre und ein schwächerer in der Stratosphäre (Abb.4.35links). Dies wird durch die N_2O - CH_4 -Korrelation [Avallone und Prather, 1997] bestätigt und entspricht der leichten S-Form in Abb.4.35(rechts). Die Annahmen, dass das VMR von CH_4 monoton fallend ist, nahe der Tropopause seinen stärksten Gradienten hat und mit zunehmender Höhe abnimmt, gelten trotzdem. CH_4 hat keine Quelle in der Stratosphäre, aber die Reaktionen mit OH, CL und $O(^{1D})$ finden auch weiter oben in der Stratosphäre statt. Diese bestärken die qualitativen Annahmen, dass im Mittel das Profil (1.) monoton mit der Höhe abnimmt, (2.) nahe der Tropopause seinen stärksten Gradienten besitzt, (3.) bodennah einen sehr geringen Gradienten hat und (4.) keine Symmetrie zwischen Troposphäre und Stratosphäre zu vermuten ist. Analog zu Kapitel 4.2, werden Profilmessungen zusammengetragen und mittels des Insitutrends von Mace Head [GAW] auf das Jahr 2000 im Trend korrigiert. Die Funktion Gl.4.12 wird an die individuell gewichteten Profilmessungen angepasst. Abbildung. 4.35 (links) zeigt das so konstruierte Aprioriprofil. Die höhere Variabilität von CH_4 gegenüber N_2O bewirkt größere Unsicherheit in dem konstruierten mittleren Methankonzentrations-Profil. Die Auswertung im Rahmen des UFTIR-Projekts zeigt, dass das Aprioriprofil konsistent ist mit dem Mittelwert der SFIT2-Retrievals.⁴

4.3.4 Der Vergleich von Retrievalstrategien

Für alle Retrievals wurden die selben Mikrowindows benutzt und das selbe Signal-Rausch-Verhältnis von 500. Um die verschiedenen Retrievals zu charakterisieren, wird ausschließlich der Averaging Kernel und der Temperaturfehler betrachtet.

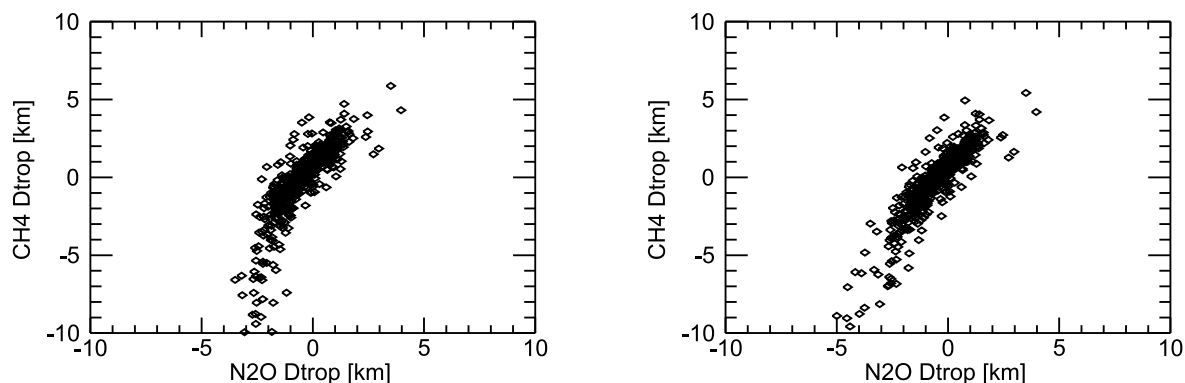


Abbildung 4.36: Korrelation der CH_4 - N_2O -Tropopausen: links: R.(I); rechts : R.(II)

Abbildung 4.34 zeigt links die Häufigkeitsverteilungen der retrieveden Parameter von R.(I), rechts von R.(II). Die Verteilungen Abb. 4.34 unten zeigen eine Unsymmetrie. Diese

⁴Die Parameterinvertierung reagiert sehr empfindlich auf die Form des Profils nahe und oberhalb der Tropopause. Bei Versuchen mit R.(I) und R.(II) wurde ein systematischer Unterschied in der Größenordnung von 2 km in der Tropopausenhöhe festgestellt. Das Aprioriprofil wurde nachträglich so transformiert, dass die Tropopause im Mittel bei 11.7 km liegt.

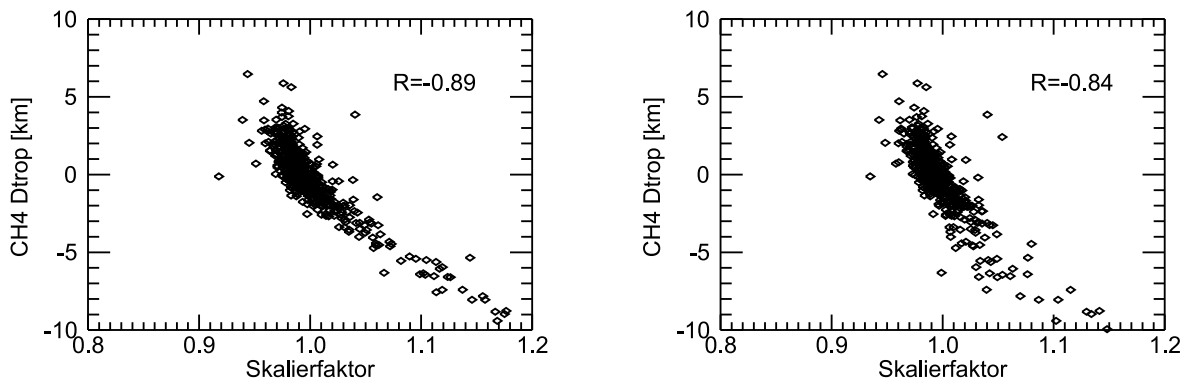


Abbildung 4.37: Korrelationen der zwei retrieved Parameter: links: R.(I); rechts: R.(II)

Unsymmetrie ist auch in den Häufigkeitsverteilungen der Skalierparameter wiederzufinden. Abbildung 4.36 zeigt die Korrelation der N_2O -Tropopausen mit den CH_4 -Tropopausen aus den Retrievals (I) und (II). Bei Retrieval (I) gibt es Probleme bei tiefen Tropopausen. Der Algorithmus überschätzt das Absinken der Tropopause. Dies ist für die Unsymmetrie der Häufigkeitsverteilung Abb. 4.34 verantwortlich. Die Konsequenz, Apriori-Information über die Verteilung der Tropopausenhöhe mitzuverwenden, führt zu der verbesserten Variante R.(II). Die Grafik Abb.4.36 zeigt eine Verbesserung für extreme Tropopausen. Die Spektroskopie von CH_4 ist weniger bekannt; daher kann in dem Wellenzahlenbereich weniger Information abgeleitet werden als bei dem N_2O -Retrieval. Trotzdem liegt der geschätzte mögliche Informationsgehalt bei mehr als $\text{DOF} = 2$. Es ist aber offensichtlich in Abb. 4.36 nicht der Fall, dass die Freiheitsgrade des Retrievals sich genau mit den zwei Fitparametern beschreiben lassen.

	R(I.)				R(II.)				R(III.)			
	ST_{ij}		$\sqrt{\frac{ST_{ii}}{SA_{ii}}}$		ST_{ij}		$\sqrt{\frac{ST_{ii}}{SA_{ii}}}$		ST_{ij}		$\sqrt{\frac{ST_{ii}}{SA_{ii}}}$	
	j_{Skal}	j_{Dtrop}			j_{Skal}	j_{Dtrop}			j_{Skal}	j_{Dtrop}		
i_{Skal}	10^{-3}	15.0	-1.1	8.7	10^{-3}	-0.27	4.5		10^{-3}	0.0	6.9	
i_{Dtrop}	km	-1.1	0.094	27	-0.27	0.022	13		0.0	0.000	0.0	

Tabelle 4.15: Der Temperaturfehler in Retrieval I, II und III

Retrieval (II) zeigt zwar eine Verbesserung der Tropopausenkorrelation mit N_2O für extreme Werte, die Unsymmetrien in der Häufigkeit der Fitparameter Abb. 4.34 sind immer noch vorhanden. Die starke Antikorrelation in Abbildung 4.37 zeigt in R.(II) zwar eine leichte Abschwächung gegenüber R.(I), trotzdem ist eine Korrelation von $R = -0.8$ viel zu stark, um realistisch zu sein.

Ein Teilbeitrag der Antikorrelation der zwei Parameter kann mit einer Abschätzung des Fehlers durch die Temperaturunsicherheit erklärt werden (Tabelle 4.15). Der induzierte Fehler ST hat ein Offdiagonalelement, das einem Korrelationskoeffizienten von $R = -0.93$ für

Retrieval (I) und $R = -0.92$ für R.(II) entspricht. Hieraus kann etwa 2 – 3% der Antikorrelation der retrieved Parameter erklärt werden. Dies berechnet sich aus dem Verhältnis

$$\frac{ST_{12}}{S_{12}^{ret}}$$

der Offdiagonalelemente der Kovarianzmatrizen ST_{12} , die den Temperaturfehler beschreiben und mit der Matrix S^{ret} , die aus der Statistik der retrieved Parameter berechnet wurden.

Die Einführung des Apriori-Wissens in Form von Mittelwerten und Apriori-Varianzen für den Skalierparameter und die Tropopausenhöhe kann nicht über das Problem hinweghelfen, dass die Information über eine Profiltransformation, beschreibbar durch ein Skalieren und durch einen Tropopausenhub, nicht unabhängig ableitbar ist. Das Problem ist immer noch mathematisch schlecht gestellt. Bei der Tropopausen-Bestimmung mittels eines HF-Profilretrievals wurde dieses Problem mittels iterativen Auswertungen der Zeitreihe Kapitel. 4.2.4 durchgeführt. Für die Genauigkeit, die bei Methan angestrebt wird, ist dies unzulänglich. Methan hat einen ausgeprägten und variablen Jahresgang, die Tropopausenhöhe hat auch einen Jahresgang. Um die Strategie der iterativen Auswertung, die am HF erprobt wurde, auf Methan zu übertragen, dürfte Methan keinen Jahresgang haben.

Eine Alternative ist R.(III), welches direkt Apriori-Wissen über die aktuelle Tropopause verwendet. Die gesamte Information im Spektrum der Methanlinien kann nun auf die Bestimmung des Skalierparameters verwendet werden.

R.(III) stellt eine Verbesserung gegenüber einem einfachen Säulenretrieval dar. Das verwendete Aprioriprofil wird immer mit der N₂O-Tropopause aktualisiert. Der Smoothingfehler im Skalierparameter reduziert sich daher erheblich gegenüber einem normalen Skalierprofil. Dieser Fehler muss nun anders abgeschätzt werden.

$$S_{smoothing} = (A - 1)S_{ErrCH4}^{N2O-Trop}(A - 1)^T \quad (4.20)$$

Hier beschreibt die Fehlermatrix $S_{ErrCH4}^{N2O-Trop}$ die Unsicherheit des Aprioriprofils nach einer N₂O-Tropopausenbestimmung. Hier geht ein, wie gut sich die Dynamik durch eine N₂O-Tropopause beschreiben lässt, und wie gut die Tropopause mit einem N₂O-Tropopausenfit bestimmt werden kann. Für die Berechnung des Smoothingfehlers müssen immer sehr vage Annahmen über die Klimatologie gemacht werden.

Um die Verbesserung eines Skalierretrievals durch die Aktualisierung der Tropopause abzuschätzen, wird nur die Differenz der Apriori-Kovarianzmatrizen benötigt. Um das Problem noch mehr zu vereinfachen, beschreiben wir die Profile in der Atmosphäre wieder mit 2 Parametern: einen für den Skalierparameter und einen für den Tropopausenhub.

Die Kovarianzmatrix für die zwei Parameter kann aus Abb. 4.34 abgeschätzt werden und wurde in R.(II) als Apriori-Kovarianz verwendet. Es wird angenommen, dass es keine Korrelation der beiden Parameter gibt. Die Retrieval (I), (II) und (III) unterscheiden sich formal nur durch die Verwendung verschiedener Apriori-Information über die Tropopause (Tab.4.16), daher kann auch das Skalierretrieval formal als 2 Parameterretrieval betrachtet werden. Auch der Parameterkernel ist eine 2×2 Matrix (Tab.4.17). Der hochaufgelöste Averaging Kernel für drei Retrievals ist in Abbildung 4.38 dargestellt.

	R.(I)		R.(II)		R.(III)	
<i>Skal</i>	1.0E10	0.0 km	0.002	0.00 km	1000.0	0.0 km
<i>Dtrop</i>	0.0 km	1.0E10 km ²	0.00 km	1.3 km ²	0.0 km	2E – 21 km ²

Tabelle 4.16: Die $SA_{Parameter}$ (Apriori-Kovarianz) der Retrieval I, II, III

In einem Skalierretrieval beträgt der Smoothingfehler, abgeschätzt aus der Tropopausenvariabilität (Varianz 1.3 km²) 1.58%. Dieser relevante Beitrag fällt weg, wenn die Tropopausenhöhe perfekt vorbestimmt ist, und die Atmosphäre sich gut parameterisieren lässt. Der Fehler im Skalierparameter ist nicht gleichzusetzen mit dem Fehler in der Gesamtsäule. Diese hat eine Tag-zu-Tag-Schwankung in der Größenordnung des Smoothingfehlers [Sussmann et al., 2005a] und wird direkt durch die Variabilität der Tropopause beeinflusst.

	R.(I)		R.(II)		R.(III)	
<i>Skal</i>	1.0	0.0 km ⁻¹	0.9868	0.000167 km ⁻¹	1.000	0.014 km ⁻¹
<i>Dtrop</i>	0.0 km	1.0	1.035 km	0.9854	0.0 km	0.0

Tabelle 4.17: Parameter-Averaging-Kernel-Matrix

4.3.5 Die Optimierung der Information des Methan-Retrievals

Mit dem Retrieval R.(III) kann der Skalierparameter besser rekonstruiert werden, was zugleich eine verbesserte Bestimmung der troposphärischen Methankonzentration bedeutet. Die Präzision definiert sich über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Als Ergebnis ist ein Tagesmittelwert für das mittlere troposphärische VMR zu sehen, unabhängig von Tropopausenhöhe und dem aktuellen Temperaturprofil. Einzelmessungen reproduzieren die Ergebnisse eines Tages deutlich besser, da die limitierenden Faktoren bei Methan wie bei N₂O vorwiegend das Temperaturprofil und die aktuelle Tropopausenhöhe sind. Das mittlere troposphärische VMR von Methan ändert sich auf der Zeitskala von mehreren Wochen nur gering. Um ein Maß für die Präzision zu bekommen, legen wir eine glatte Kurve durch die Ergebnisse und berechnen die Standardabweichung des Residuums.

Um die Bestimmung des troposphärischen Methans zu verbessern, wird in R.(III) nach Washenfelder angenommen, dass es für ein typisches Konzentrationsprofil eine bekannte Beziehung zwischen N₂O und CH₄ gibt Abb.4.35 (rechts). Diese ist durch die zwei Apriori-profile festgelegt. Durch einen Versatz eines Luftpaketes, unabhängig, ob es durch Schwerewellen oder durch sich übereinanderschiebende Schichten zustande kommt, ändert sich das CH₄-Profil als Funktion der Höhe, aber nicht das CH₄-VMR als Funktion von N₂O-VMR. Aus der Wahl des Aprioriprofils für N₂O und für CH₄ ist diese Funktion festgelegt.

Diese VMR-Korrelation stellt eine extrem nützliche Apriori-Information dar, die auch überprüft werden muss. Die Steigung von drei Molekülen CH₄ pro Molekül N₂O in Abb.4.35 (rechts) im Bereich zwischen 10 und 20 km, stimmt überein mit den Korrelationen (Insitu-messdaten und Modellsimulationen), die Avallone und Prather [1997] finden.

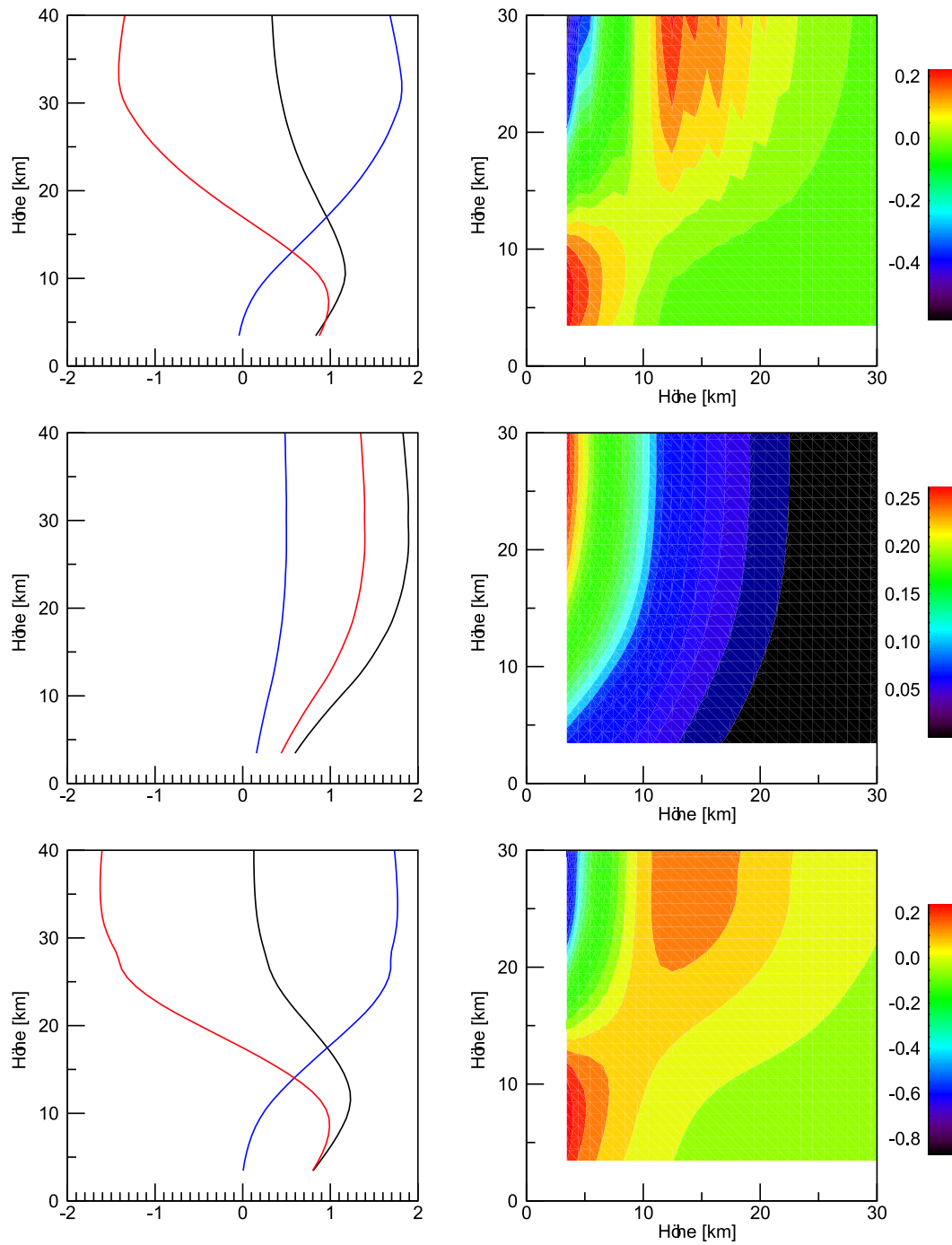


Abbildung 4.38: Averaging Kernel: Links: Gesamtsäulenkernel (schwarz) , Teilsäulenkernel für die Troposphäre (rot) und die Stratosphäre (blau); rechts: Kernelmatrix (pcol basierend); oben: R.(II); Mitte: R.(III); unten: R.(IV)

CH_4_{tot} (R.(II))	CH_4_{VMR} (R.(II))	$CH_4_{tot} - b \cdot HF_{tot}$ (R.(II))	CH_4_{Skal} (R.(III))
1.27 %	1.1 %	1.4 %	0.87 %

Tabelle 4.18: Vergleich der berechneten mittleren Tag-zu-Tag-Varianzen verschiedener Größen

Bei R.(III) wird nur noch ein Skalierparameter abgeleitet ($DOF = 1$). In einem weiteren Retrieval (IV) wird zusätzlich zum Skalierparameter ein mit der Höhe linear variierender Skalierparameter erlaubt ($DOF = 2$). Dies ist sinnvoll, da der Informationsgehalt in den verwendeten Mikrowindows zulässt, mehr als eine unabhängige Größe zu bestimmen. Schon eine Teilmenge der verwendeten Mikrowindows wird für die Herleitung von 2 und 3 Teilsäulen vorgeschlagen [Rinsland et al., 2006], [Griesfeller et al., 2006]. Der klare Vorteil des R. (IV) liegt darin, dass hier jede zur Verfügung stehende Apriori-Information genutzt wird und zusätzlich auch die Information aus der Druckverbreiterung der Absorptionslinien von CH_4 . Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser Retrievaltechnik liegt in der Charakterisierbarkeit der Ergebnisse. Für beide Retrievalparameter gibt es eine Sensitivitätsfunktion, die dem Averaging Kernel entspricht und es kann auch der Temperatureinfluss auf beide Parameter quantifiziert werden.

Um aus den 2 retrieved Parametern eine möglichst gute Abschätzung für das mittlere troposphärische VMR von Methan zu erhalten, wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Teilsäulen werden aus den abgeleiteten Profilen berechnet (Versuch 1).
2. Es wird eine Linearkombination aus den Fitparametern gesucht, so dass deren kombinierter Kernel möglichst einer Rechteckfunktion nahe kommt (Versuch 2).
3. Es wird eine Linearkombination aus den Fitparametern gesucht, die eine möglichst kleine Tag-zu-Tag-Schwankung besitzt (Versuch 3).

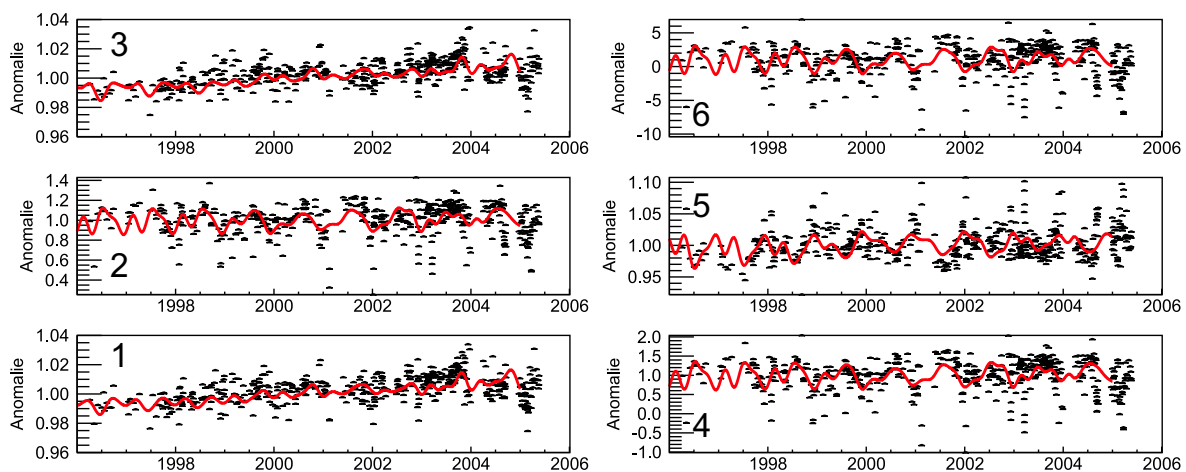


Abbildung 4.39: Zeitreihen für verschiedene Linearkombinationen aus Skalier- und Kippparameter. Die Numerierung entspricht der in Tab. 4.19. Die Trendlinie wurde benutzt, um das jeweilige mittlere Residuum zu bestimmen.

Das einfachste Vorgehen (Versuch 1) hat einen Nachteil. Für eine Trendbestimmung ist es wichtig, den Kernel zu betrachten. Dieser zeigt eine deutliche Unterschätzung durch Anomalien oberhalb von 10 km (Abb.4.38). Es wurde der Versuch unternommen, eine Größe zu definieren, dessen Sensitivitätsfunktion möglichst rechteckig ist (Versuch 2). Der letzte Ansatz (V. 3) versucht aus den 2 abgeleiteten Parametern eine Größe zu konstruieren, die die Tag zu Tag Differenz minimiert. Hier wird wiederum die Apriori-Information über die Zeitentwicklung zu Hilfe genommen. Die Tag-zu-Tag-Schwankung in den zwei retrieved Parametern q_{Skal} und q_{Kipp} können erklärt werden: einmal durch die nicht korrekte Vorbestimmung der Dynamik, durch die N₂O-Tropopause und durch eine unerwünschte Sensitivität in der Temperatur.

Unter der Annahme, dass die Dynamik in der Stratosphäre den Anteil liefert, der die Korrelationen in den Tag-zu-Tag-Schwankungen der beiden Parameter verursacht, ist es zu erwarten, dass die Linearkombination der beiden Parameter die Größe liefert, die am besten Anomalien in der Troposphäre repräsentiert. Hierfür wurden die Zeitreihen mit einem laufenden Mittel (gaussförmige Wichtung mit Halbwertsbreite $\sigma = 60$) geglättet und die Differenzen berechnet.

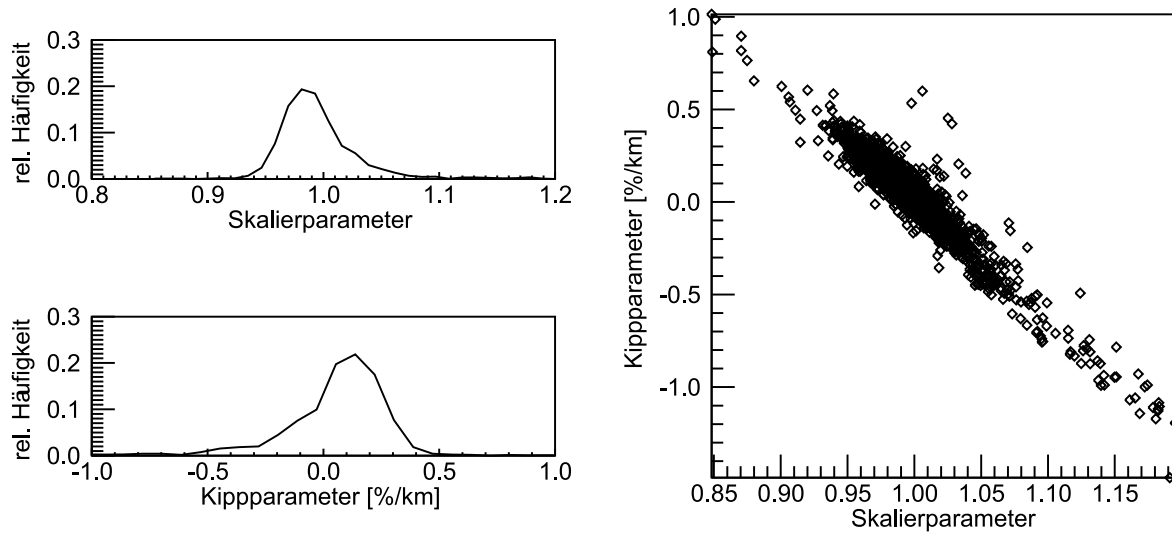


Abbildung 4.40: Links: die Häufigkeitsverteilungen der retrieved Fitparameter; Rechts: die Korrelation der Parameter

Die Residuen beider Fitparameter zeigen eine Korrelation mit $R = -0.94$. Ein linearer Fit mit der Gleichung

$$res_{Kipp} = A + B * res_{Skal} \quad (4.21)$$

liefert für $A = -7.2E - 5$ und $B^{-1} = 0.16$. Um nun eine Minimierung des Einflusses der stratosphärischen Variabilität zu bekommen, berechnen wir die Größe.

$$q_{Troposphäre} \equiv q_{Skal} - B^{-1} * q_{Kipp} \quad (4.22)$$

Das Ergebnis (eine Linearkombination) stimmt bis auf einen Skalierfaktor sehr gut Versuch

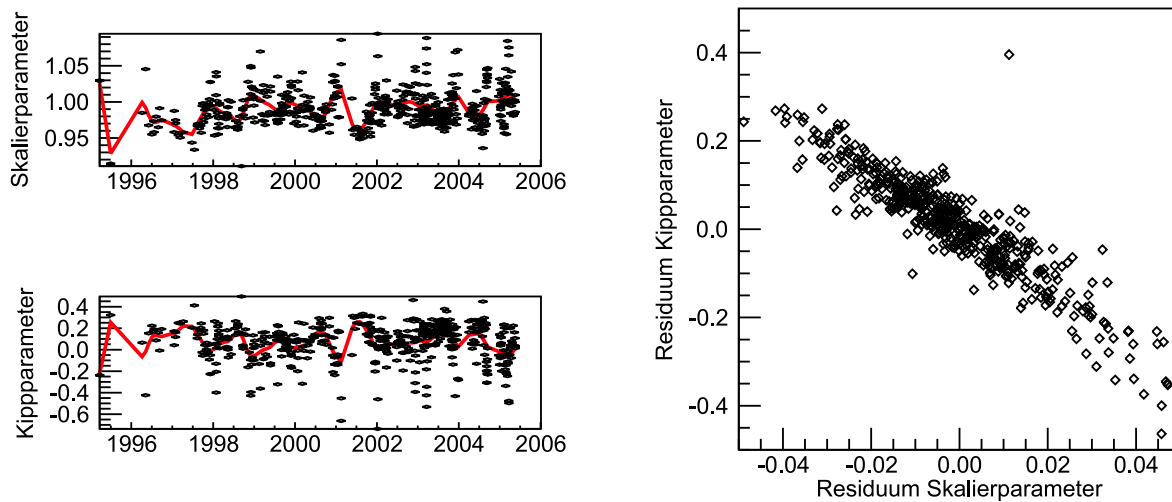


Abbildung 4.41: Links: Zeitreihen der Fitparameter: rot: laufendes Mittel; oben: der Skalierparameter; unten: der Kippparameter; rechts: Korrelation zwischen den Residuen, ermittelt aus dem Plot links

2 überein. Dies bestätigt, dass die Tag-zu-Tag-Schwankung wirklich ihre Ursache in der Stratosphäre hat.⁵

Entweder man definiert sich einen Tropopausenoperator durch die Mittelung der einzelnen Schichten oder durch eine Linearkombination der Fitparameter. Der Averaging Kernel ergibt sich dann aus der gleichen Linearkombination der Sensitivitätsfunktionen der einzelnen Parameter Abb.4.42. Die Trendanalyse verschiedener Linearkombinationen zeigt

Skal Kipp	VMR	Z_{ret}	Z_{true}	RMS/Mean	RMS/Stdev	Trend	STDEV/Mean
	ppm	km	km			%	
1.00 0.16	1.739	8.923	15.700	0.008	1.271	0.202	0.006
0.48 0.53	1.727	9.158	53.102	0.130	1.869	0.516	0.070
0.32 0.05	1.739	8.920	4.681	0.007	1.223	0.198	0.006
0.15 0.49	1.707	9.553	48.421	0.353	1.865	1.065	0.189
1.00 0.00	1.741	8.881	0.027	0.021	1.681	0.147	0.013
0.00 1.00	1.597	11.958	99.725	2.003	1.863	5.166	1.075

Tabelle 4.19: Zeitreihenanalyse verschiedener Linearkombinationen der Fitparameter. Die Ergebnisse entsprechen der Trendline in Abbildung 4.39

unterschiedliche Trends, Residuen und Jahresgänge (Abb. 4.39 und Tab.4.19).

Auch wenn pro Spektrum nur zwei Parameter abgeleitet werden, scheint die Zeitserie mehr als nur zwei unabhängige Informationen über die Trendentwicklung zu besitzen. Obwohl es Gefahren birgt, wie in Kapitel Europatrend gezeigt wird, ist es sinnvoll, die gesamte

⁵Versuch 2 liefert eine geringere Tag-zu-Tag-Schwankung als Versuch 1. Dies ist eine Folge unterschiedlichen Glättungsverfahren beim Ermitteln des Residuums. Die prinzipielle Aussage, dass eine optimierte Größe existieren muss und diese für Methan genau dem Tropopausen-Kernel entspricht, bleibt unberührt.

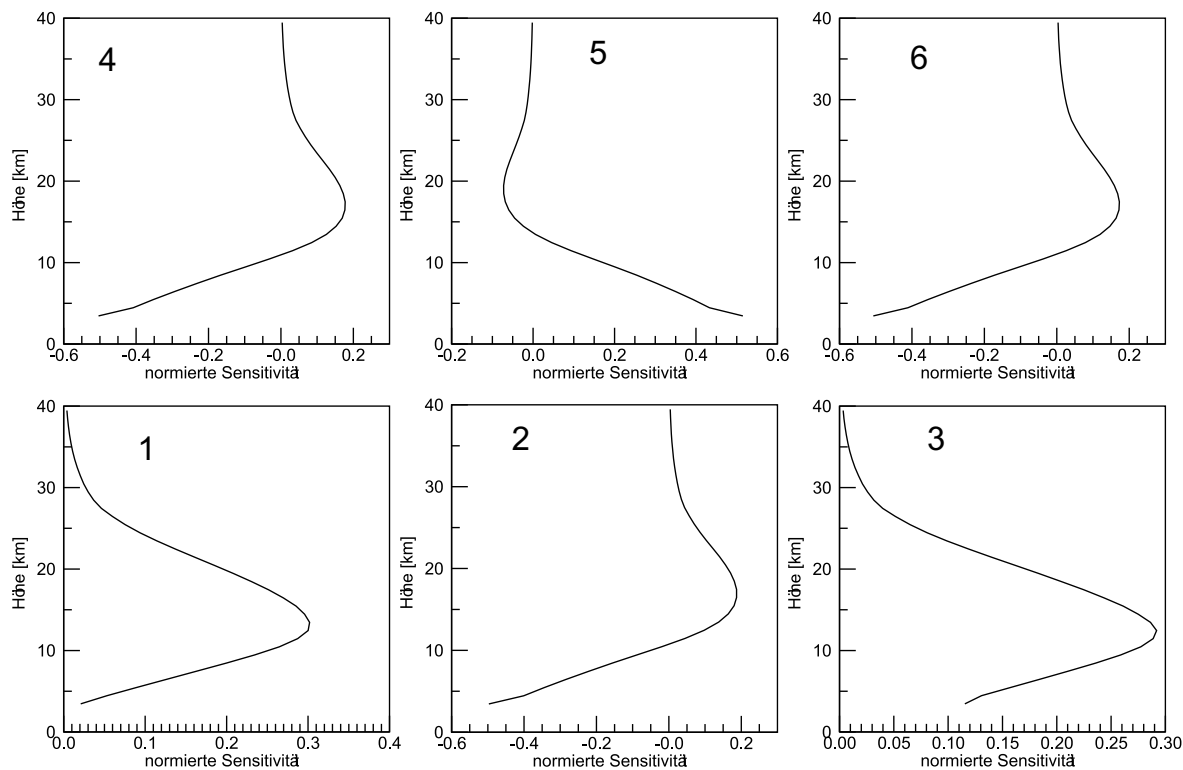


Abbildung 4.42: Die Averaging Kernels für die Linearkombinationen der Fitparameter in Tab.4.19 entsprechen formgemäß Teilsäulenkernels verschiedener Schichten im Retrieval.

	Skal	Kipp	Dtrop
Skal	1.001	0.00026	-0.019 km ⁻¹
Kipp	-0.0084	0.997	0.117 km ⁻¹

Tabelle 4.20: Averaging Kernel für Skalier-Kipp-Dtrop Retrieval

	Skal	Kipp	$\sqrt{\frac{ST_{ii}}{S_{ii}^{ret}}}$
	10^{-3}	%/km	%
Skal	10^{-3}	2.167	-0.193
Kipp	%/km	-0.193	0.0018

Tabelle 4.21: Die ST-Matrix beschreibt den Fehler durch falsche Temperatur.

Information höhenaufgelöst darzustellen Abb.4.43. Genau wie in Kapitel 4.1 wird mit dynamisch harmonischer Regression [Young et al., 2004] eine glatte Funktion für jede Höhe bestimmt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Kernelfunktionen, die zu den Ergebnissen der Linearkombinationen der Fitparametern gehören, auf Höhen wirken, die durch die aktuelle N_2O -Tropopause korrigiert sind. Dies hat auf die Betrachtung der geglätteten Anomalien nur deswegen eine Auswirkung, weil die mittlere Tropopause einen Jahresgang zeigt.

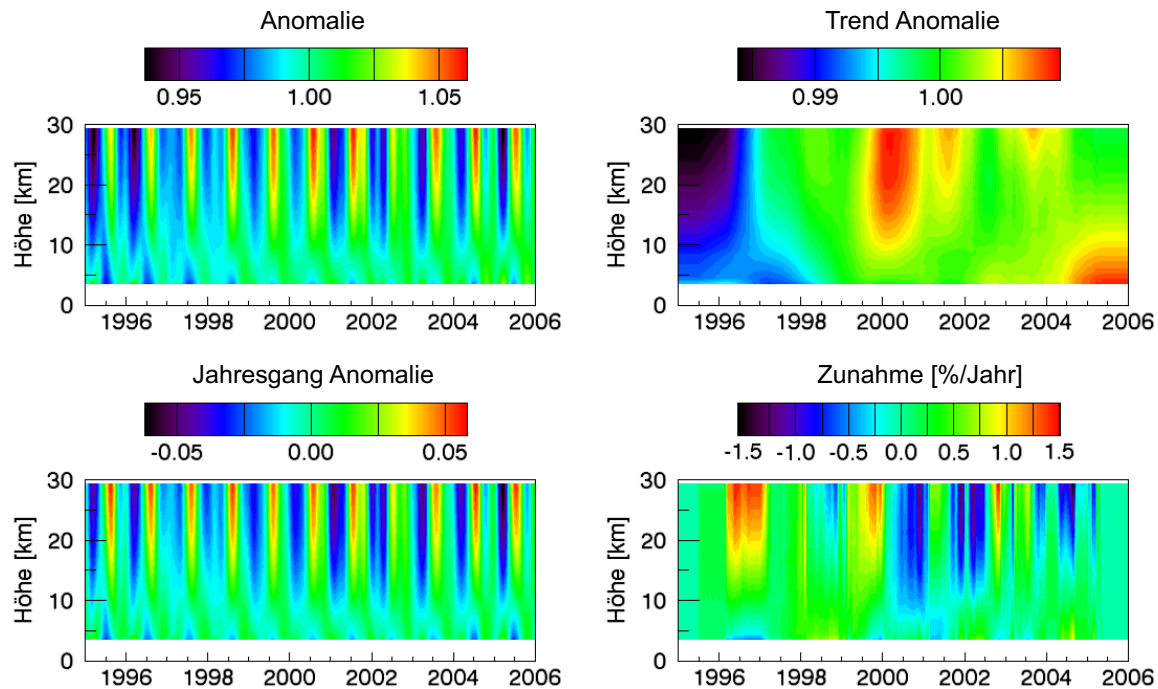


Abbildung 4.43: Die Ergebnisse des R.(IV): geglättet mit dynamisch harmonischer Regression; links oben: Der Zeitverlauf der Anomalien, die bereits dynamikkorrigiert sind. Rechts oben: Trend der linken Kurve; links unten: Jahresgänge (entspricht der Differenz von oben links minus rechts); unten rechts: die Wachstumsrate pro Jahr

4.3.6 Die Methan-Zeitentwicklung in Troposphäre und Stratosphäre

Die bisherigen Ergebnisse bestätigen, dass R.(IV) es ermöglicht, 2 unabhängige Größen, die unterschiedliche Jahresgänge besitzen, zu bestimmen.

Eine Problematik besteht darin, dass die Größen nicht eindeutig einer Höhe oder Teilsäule zugeordnet werden können. Bei der hier gewählten Regularisierung ist dies sehr stark ausgeprägt. Um eine Teilsäule unabhängig bestimmen zu können, ist Zusatzinformation nötig. Die Zeitreihe der Insitumessungen stellt so eine zusätzliche Informationsquelle dar. Um aus einer Zeitreihe einer Insitumessung, eines Skalierparameters und eines Kippparameters die Zeitentwicklung einer stratosphärischen Säule und der troposphärischen Säule abzuschätzen, müssen wir eine Modellannahme machen, wie sich die Anomalie parameterisiert darstellen lässt.

Das kombinierte Methanretrieval aus CH₄-FTIR, N₂O-FTIR und CH₄-Insitumessung

Die Anomalie in der Troposphäre hat einen Wert an der Oberfläche (3.45 km hoch liegt der Schwerpunkt in der untersten Schicht), der sich linear mit der Höhe ändern kann. Bei der mittleren Tropopause in 11.7 km beginnt die Teilsäule der stratosphärischen Anomalie.

Diese wird stetig angestückelt und kann sich linear mit der Höhe ändern.

Diese Parameterisierung besitzt 3 Freiheitsgrade: einen für den Trend an der Oberfläche λ_1 , einen für den Trend in der Tropopause λ_2 und einen für den Trend in der Stratopause (50 km) λ_3 . Das so parameterisierte Profil definieren wir als $\vec{x}_{true}^{3Par}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$. Formal können wir nun beschreiben, wie unsere 3 Messergebnisse zustande kommen.

$$\begin{pmatrix} Skal \\ Kipp \\ Insitu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{k}_{skal}^t \\ \vec{k}_{kipp}^t \\ \vec{k}_{insitu}^t \end{pmatrix} \vec{x}_{true}^{3Par}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (4.23)$$

Durch die Wahl der Parameterisierung erhalten wir eine lineare Beziehung zwischen den Ergebnissen des Retrievals und den Parametern, die das Profil der Anomalien beschreiben.

$$\vec{x}_{true}^{3Par} = \lambda_1 \cdot \vec{x}_{\lambda_1} + \lambda_2 \cdot \vec{x}_{\lambda_2} + \lambda_3 \cdot \vec{x}_{\lambda_3}$$

$$\begin{pmatrix} Skal \\ Kipp \\ Insitu \end{pmatrix} = Kmatrix \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

Hierbei berechnen sich die Elemente der Matrix *Kmatrix*

$$Kmatrix = \begin{pmatrix} \vec{k}_{skal}^t \vec{x}_{\lambda_1} & \dots & \vec{k}_{skal}^t \vec{x}_{\lambda_3} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \vec{k}_{insitu}^t \vec{x}_{\lambda_3} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Gleichung 4.24 ist ein mathematisch gut gestelltes Problem und eindeutig lösbar. Die mathematische Formulierung erfüllt folgende Bedingungen:

1. Die unterste Schicht kann direkt durch den Insitutrend festgelegt werden.
2. Die Troposphären-Teilsäule ist noch nicht durch den Insitutrend festgelegt.
3. Das Anomalienprofil ist stetig
4. Die Stratosphären-Teilsäule kann frei retrieved werden.

Die Apriori-Informationen, die zu der Parameterisierung des Anomalien-Profiles für CH₄ motivieren, sind folgende:

1. Der Trend an der Oberfläche ist genau bekannt.
2. Das CH₄-Profil hat in der Troposphäre einen Gradienten; dieser ist mitverursacht durch die Zunahme der Stärke der OH-Senke mit der Höhe. Ein Trend und ein Jahresgang in der OH-Konzentration wirken sich auf den Gradienten des CH₄-Profils aus. Somit ist die Anomalie der Tropopause nicht durch den Insitutrend bestimmt.
3. Die Anomalien in der Stratosphäre müssen stetig an die der Troposphäre angepasst werden.
4. Die Teilsäule der Stratosphäre kann unabhängig von der Troposphäre variieren, auch wenn im Anomalienprofil ein stetiger Übergang zwischen Troposphäre und Stratosphäre vollzogen wird.

Auf Grund der Wahl der Parameterisierung gibt es eine lineare Beziehung zwischen den Parametern, die das Anomalienprofil beschreiben, und den Anomalien in den Teilsäulen. Die Insitumessung ist repräsentativ für die unterste Schicht und wird gleich wie eine gesuchte Größe behandelt.

$$\begin{pmatrix} \Delta Anomalie_{Strat} \\ \Delta Anomalie_{Trop} \\ \Delta Anomalie_{Insitu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.164 & 0.836 & 0 \\ 0 & 0.572 & 0.428 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_3 \\ \lambda_2 \\ \lambda_1 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Bei allgemeiner Parameterisierung können aus dem retrieveden Anomalienprofil die Teilsäulen ausgerechnet werden. In unserm Fall wird das Profil in der obersten Teilsäule durch zwei Parameter festgelegt. Der Schwerpunkt der Stratosphäre ist in ca. 18.0 km. Der Wert des Anomalien-Profiles in dieser Höhe entspricht der Anomalie der stratosphärischen Teilsäule. In der Troposphäre entspricht die Anomalie des parameterisierten Profils bei 6.70 km dem Wert der Teilsäulen-anomalie. Über die relativen Abstände der Schwerpunkte zur Stratopause und Tropopause bzw. zur Oberfläche ergeben sich die Matrixelemente in Gl.4.26. Die Anomalie der untersten Schicht ist λ_1 .

Es kann somit durch Hintereinanderschalten von Gl.4.26 und Gl. 4.25 direkt eine lineare Beziehung zwischen den bereits bestimmten Parametern und den Teilsäulen hergeleitet werden.

Das Ergebnis liefert eine Linearkombination, mit der aus den Zeitreihen der Parameter (Kipp, Skal, Insitu) die Teilsäulen berechnet werden können.

Anomalien in	Mittelwert	Δ Skal	Δ Kipp	Δ Insitu
Stratosphäre	$0.57 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$	0.279	0.180	0.0329
Troposphäre	$2.013 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$	0.917	0.235	0.48
Insitutrend	1818.6 ppb	0	0	1

Tabelle 4.22: Die Inverse der *Kmatrix* gibt vor, wie aus den Parametern (von jedem Tag) die Größe der troposphärischen Teilsäulen-Anomalie konstruiert werden kann.

Die Zeitreihe der CH₄-Insitumessungen wurde von 1994-2001 auf dem Gipfel der Zugspitze (2964 m) und von 2001-2003 auf dem Schneefernerhaus (2600 m) gemessen [GAW]. Es ist möglich, dass an vereinzelten Tagen Luft aus der Grenzschicht bis in diese Höhen gerät. Diese Grenzschicht-Luft ist nicht die repräsentative Zusatzinformation, die in dem Kombiretrieval für die unterste Schicht benötigt wird, sondern stellt eine Störung da. Daher werden die Tagesmittelwerte erst mittels dynamisch harmonischer Regression (DHR) geglättet (Abb.4.44). Auf diese Weise werden auch fehlende Insitu-Messtage interpoliert.

	Strat	Trop	%
Strat	3.9E-05	3.2E-05	0.63
Trop	3.2E-05	1.8E-05	0.57

Tabelle 4.23: Der Temperaturfehler für das kombinierte Retrieval.

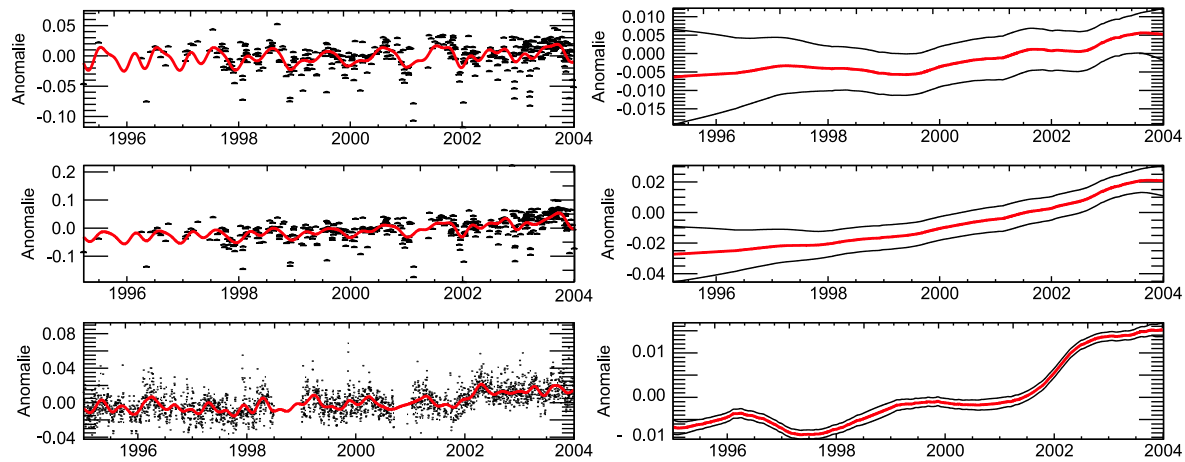


Abbildung 4.44: Ergebnisse des Kombiretrievals: Links: Messung und Fit; rechts: Trend und Unsicherheit [Young et al., 2004]; oben: Stratosphäre (FTIR); Mitte: Troposphäre (FTIR); unten: bodennah (Insitumessungen) [GAW]

In die Zeitreihen wurde mit DHR eine glatte Linie gelegt. Die glatte Funktion beinhaltet eine Trendkomponente und 3 Fourierkoeffizienten, deren Phase und Amplitude langsam mit der Zeit variieren. Die Anzahl der Fourierkoeffizienten begründet sich aus der Frequenzanalyse von Monatsmittelwerten. Bei der Optimierung wurde darauf geachtet, dass der Trend keine Variationen mit Periode 1 Jahr zeigt.

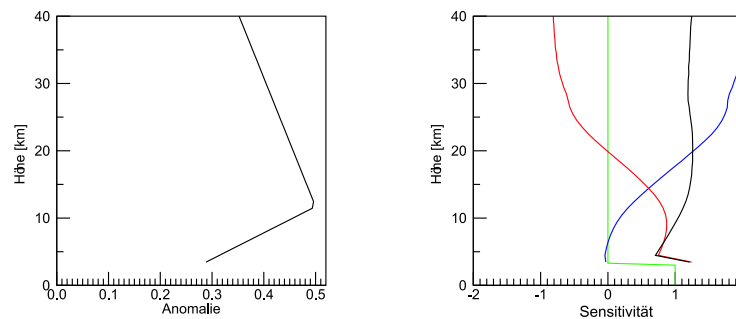


Abbildung 4.45: Links: parameterisiertes Anomalien-Profil; rechts: Teilsäulenkernel des FTIR-INSITU-Retrievals: rot: Troposphäre; blau: Stratosphäre; schwarz: Gesamtsäule; grün: Insitumessgerät (angenommen)

4.3.7 Die Diskussion der Ergebnisse

Die neue Retrievaltechnik, die aktuelle Tropopausenhöhe mit N_2O vorzubestimmen, stellt eine Möglichkeit dar, die Tag-zu-Tag-Schwankungen bis auf 0.7% zu reduzieren. Ein Ansatz ähnlich dem Vorschlag von Washenfelder konnte keine Reduzierung zeigen. Wichtigster

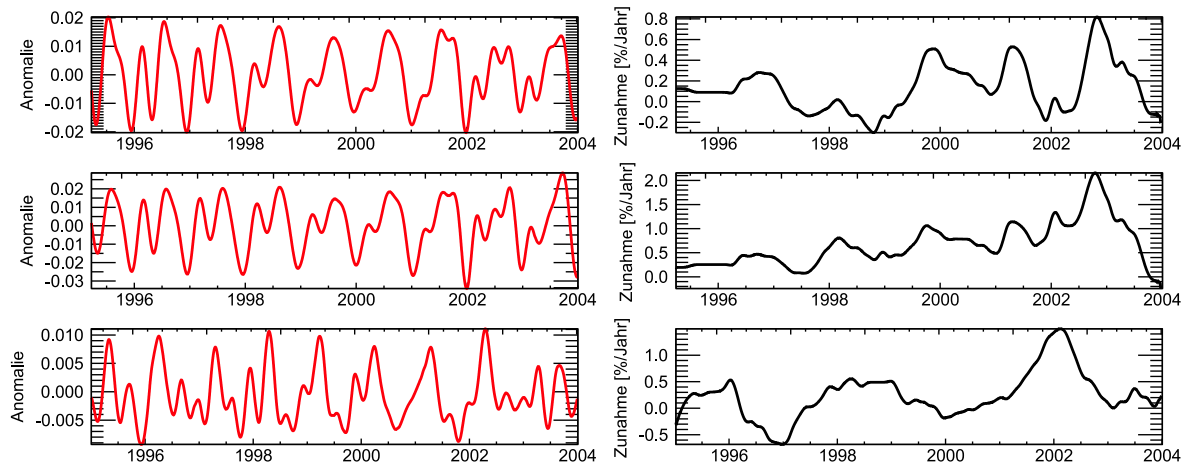


Abbildung 4.46: Links: Jahresgang (Fit minus Trendlinie); rechts: Wachstumsrate des Trends; oben: Stratosphäre; Mitte: Troposphäre; unten: insitu

Grund, warum HF zum Charakterisieren der Dynamik weniger geeignet ist als N_2O , liegt in der Unsicherheit der linearen Beziehung Gl.4.17.

Auf Grund der langen Lebenszeit von N_2O ist anzunehmen, und durch Ergebnisse von Kap. 5 bestätigt, dass sein Trend in allen Höhen gleich ist. Zudem wird in jedem Retrieval nicht nur die Tropopause, sondern auch der aktuelle Skalierparameter bestimmt. Dieser stimmt sehr gut mit Insitumessungen überein. Die direkte Vorkenntnis der CH_4 - N_2O -Korrelation in der Stratosphäre ist nicht nötig, da die stratosphärische Dynamik durch die Hilfsgröße N_2O -Tropopause charakterisiert wird. Eine Zeitentwicklung in der Korrelation CH_4 - N_2O wird in Form der Skalierparameter mitretrievt.

Die Abbildung 4.44 links zeigt das Ergebnis des kombinierten Retrievals und Abbildung 4.45 rechts die zugehörigen Teilsäulenkernel. Diese Kernels beschreiben, was das Retrieval bestimmt. Aus der Zeitreihe wurde ein Trend (Abb. 4.44 rechts), ein Jahresgang (Abb. 4.46 links) und eine Wachstumsrate (Abb. 4.46 rechts) bestimmt. Die Abbildung 4.47 zeigt die Verbesserung des Kombiretrievals gegenüber einem Retrieval ohne Apriori-Information über den Insitutrend. Hierbei muss man berücksichtigen, dass eine Trend sich nur langsam mit der Höhe ändert.

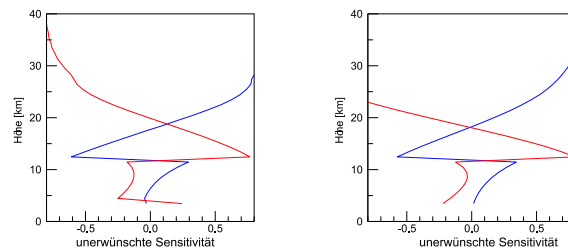


Abbildung 4.47: Abweichung vom idealen Teilsäulenkernel $\bar{a}_{\text{Teil}}^{\text{real}} - \bar{a}_{\text{Teil}}^{\text{ideal}}$: Rot: Troposphäre; blau: Stratosphäre; links: kombiniertes FTIR-INSITU-Retrieval; rechts: Retrieval (IV)

Kapitel 5

Die Bestimmung der N_2O -Trendverteilung über Europa

Im Projekt UFTIR¹ wird die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung bestimmter Spurengase in Europa untersucht. In diesem Kapitel wird aus den Ergebnissen der Zeitreihen der einzelnen Stationen eine einfache Gesamtaussage über die Breitengradabhängigkeit und vertikale Verteilung des Trends vom Molekül N_2O abgeleitet.

Der Schwerpunkt liegt auf der Abschätzung und Korrektur des systematischen Einflusses in der Zeitserie auf Grund unterschiedlichen Apriori-Wissens und Retrievalstrategien. Die Arbeit soll zeigen, dass objektive Aussagen bei korrektem Umgang mit Fernerkundungs-Daten eines Messnetzes, hier N_2O -Profile, konstruiert aus am Boden gemessenen solaren FTIR-Spektren, in der Praxis möglich sind und richtige Ergebnisse liefern, während ein direkt aus den retrieveden N_2O -Profilen ermittelter höhenaufgelöster Trend zu falschen Ergebnissen führt.

Das Ergebnis besteht aus wenigen Parametern, die den Trend in Europa beschreiben. In diesem Kapitel wird zusätzlich die Sensitivität dieser Parameter untersucht, um zu demonstrieren, dass trotz mehrerer Arbeitsschritte nachvollzogen werden kann, woher die Information über die einzelnen Parameter kommt.

5.1 Der N_2O -Trend in Europa, bestimmt durch das UFTIR-Netzwerk

Das UFTIR-Netzwerk, Messstationen von 28°N (Izana) bis 79°N (Ny Alesund), findet in der unteren Troposphäre einen Trend von $0.25 \pm 0.025\%/ \text{Jahr}$. Der Wert geht nicht einfach als Mittelwert aus der Tabelle 5.1 für die einzelnen Stationen hervor. Der mittlere Trend stimmt mit dem IPCC Bericht $0.25 \pm 0.05\%/ \text{Jahr}$ überein, ist jedoch noch signifikanter. Der vertikale Gradient des N_2O -Trends beträgt $0.0 \pm 0.05\%/(100 \text{ km})$. Es gibt somit keine signifikante Abhängigkeit des N_2O -Trends von der Höhe. Unter der Voraussetzung einer Breitengradab-

¹UFTIR steht für „Upper Free Troposphere Infrared“

hängigkeit des N₂O-Trends wurde eine signifikante Zunahme des vertikalen Gradienten des Trends von $0.004 \pm 0.002\% / (\text{Jahr} \cdot 100 \text{ km} \cdot ^\circ \text{NBreite})$ gefunden.

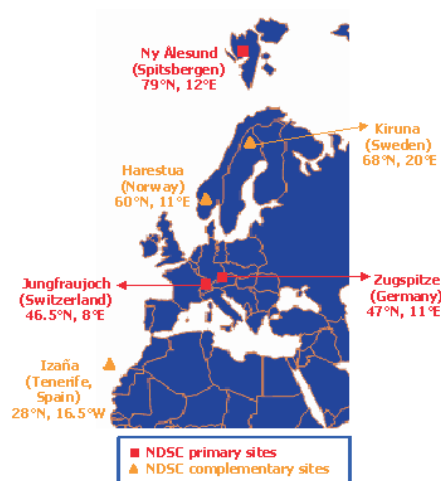


Abbildung 5.1: Standorte der bodengestützten FTIR-Messgeräte [UFTIR]

5.1.1 Das UFTIR-Netzwerk

UFTIR ist ein europäisches Projekt mit der Zielsetzung, die Entwicklung von bestimmten Spurengasen in der oberen freien Troposphäre zu untersuchen. Die Datengrundlage besteht aus Zeitreihen der 6 europäischen Messstationen (Izana, Jungfraujoch, Zugspitze, Harestua, Kiruna und Ny Alesund). Alle diese Stationen messen hochaufgelöste Infrarotspektren mittels eines Fouriertransformspektrometers und sind Standorte des NDSC/NDACC-Netzwerkes. Das so entstandene Netzwerk erstreckt sich von 28°N (Subtropen) bis 79°N (Polarkreis)(Abb. 5.1).

Zwischen der Stratosphäre und der bodennahen Atmosphäre, die direkt durch Insitu-messgeräte überwacht wird, liegt die freie Troposphäre, über die es wenig Messdaten gibt. Die solare FTIR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, diese zu ergänzen.

Im UFTIR-Projekt wurden gemeinsame Retrievalstrategien entwickelt, um die Konzentrationsverteilung der Spurengase N₂O, CH₄, HCFC-22, CO, C₂H₆ und O₃ aus den solaren Absorptionsspektren abzuleiten. Die gemeinsame Strategie sollte erreichen, dass die Ergebnisse der einzelnen Standorte vergleichbar sind. In einem zweiten Schritt sollte dann mit einer einheitlichen Methode ein Trend abgeleitet werden. Das Ergebnis sollte aus einer Karte von vertikal aufgelösten Trends bestehen.

5.1.2 Die UFTIR-Retrievalstrategie

Bei der Erstellung der Zeitreihe der Konzentrationsverteilung des Spurengases N₂O konnte man sich auf keine gemeinsame Retrievalstrategie einigen. Ein Grund hierfür sind die

Standort	Höhe	Breite	Tropopause	Trend/Jahr Gesamtsäule	Trend/Jahr Trop. Säule
Izana	2.36 km	28° N	14.85 ±1.55 km	0.34 ±0.09 %	0.07 ±0.08 %
Jungfrauoch	3.58 km	47° N	11.83 ±1.11 km	0.22 ±0.38%	0.24 ±0.03 %
Zugspitze	2.96 km	47° N	11.77 ±1.10 km	0.12 ±0.06 %	0.18 ±0.06 %
Harestua	0.6 km	60° N	10.97 ±1.17 km	0.45 ±0.08 %	0.38 ±0.06 %
Kiruna	0.4 km	68° N	10.59 ±1.14 km	0.43 ±0.10 %	0.26 ±0.07 %
Ny Alesund	0.02 km	79° N	10.14 ±1.17 km	0.31 ±0.16 %	0.26 ±0.15 %

Tabelle 5.1: Die Trends der einzelnen Standorte

Probleme der Profilinvertierung für N₂O, die in Kapitel 4.2 erläutert wurden. Es wurde beschlossen, zwei verschiedene Sätze von Mikrowindows in der UFTIR-Strategie festzuhalten. Die Mikrowindows wurden in Kapitel 4.2 vorgestellt und als MCT- und INSB- Auswertungen bezeichnet.

Die in der Tabelle 5.2 zusammengestellten unterschiedlichen Retrievalstrategien sind nicht nur eine Folge ungleicher technischer Voraussetzungen, sondern die einzelnen Standorte, mit unterschiedlicher Höhen und geographischer Breiten brauchen eine teilweise individuelle Behandlung.

Stationen:	Izana, Kiruna	Zugspitze	Jungfrauoch	Harestua, NyAlesund
Mikrowindows	INSB	MCT	INSB	INSB
Regularisierung	Tikhonov	Mischform	OE	OE
Aprioriprofil	konstant	konstant	1 pro Jahr	konstant
Retrievalcode	PROFFIT	SFIT2 mod.	SFIT2	SFIT2

Tabelle 5.2: Die Retrievalstrategien können in vier Gruppen eingeteilt werden. (Mischform: Die Kovarianzmatrix wurde so konstruiert, dass sie in der Troposphäre die Eigenschaften einer Tikhonov-Regularisierung hat, obwohl sie aus einem Ensemble konstruiert wurde. 1 pro Jahr: Die Gruppe ULG hat für jedes Jahr eine beste Apriorischätzung für die N₂O-Gaskonzentrationsverteilung konstruiert.)

5.1.3 Die höhenaufgelösten Trends einzelner Zeitserien

Mit den vorgestellten Retrievalstrategien wurden an den 6 Standorten Zeitreihen von N₂O-Profilen erstellt und in der Arbeitsgruppe von Tom Gardener am „National Physical Laboratory“ in Großbritannien wurden die Trends analysiert und ihre Signifikanz bestimmt. Die Analyse funktioniert rein statistisch und benötigt keinerlei Annahmen über die Unsicherheit der Messungen. Das ausgewählte Analyseverfahren ist die „Boot-Strap“-Methode [UFTIR]. Hierbei wird eine Modell-Funktion an den Datensatz angepasst; diese Modell-Funktion besteht in unserem Fall aus einem linearen Trendparameter und 3 Fourierkoeffizienten, die die Zeitentwicklung innerhalb eines Jahres beschreiben. Die Residuen des ersten Fits sollten,

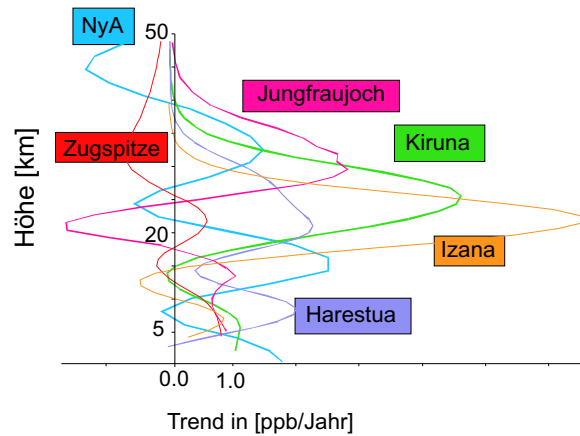


Abbildung 5.2: Höhenaufgelöster Trend der einzelnen Standorte des UFTIR-Netzwerks

wenn das Modell gut ist, rein statistisch verteilt sein. Es werden neue Datensätze geschaffen, indem eine Teilmenge der alten Messungen durch künstliche Messwerte ersetzt wird. Diese bestehen aus simulierten Werten, das Ergebnis des ersten Fits plus einem zufällig ausgewählten Residuum dieses Fits. Dies Verfahren wird mit verschiedenen großen Teilmengen durchgeführt. Die Fitergebnisse der variierten Datensätze liefern eine Häufigkeitsverteilung. Die so erhaltene Wahrscheinlichkeitsverteilung des jeweiligen Trendparameters ähnelt sehr gut einer Gleichverteilung und ist daher gut geeignet, als Wichtung in dem kombinierten Retrievalansatz verwendet zu werden. Der Fehler ergibt sich aus dem 95% Signifikanzlevel zwischen oberer und unterer Grenze.

Die Trendanalysen der N_2O -Zeitreihen liefern Trends für die einzelnen Schichten (Abbildung 5.2). Zusätzlich wurde auch der Trend der Gesamtsäule und der troposphärischen Teilsäule berechnet und in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Ergebnisse der hochaufgelösten Trends in Abbildung 5.2 zeigen, dass eine Trendbestimmung für N_2O hochaufgelöst nicht sinnvoll ist. Wie Abbildung 4.24 zeigt, ist die Regularisierung entscheidend für die Varianz der N_2O -Profile. Bei der Trendbildung spielt die Regularisierung eine genauso wichtige Rolle. Das einzelne N_2O -Retrieval beinhaltet zwar mehrere Freiheitsgrade ($\text{DOF}=4$), aber diese Freiheitsgrade werden benötigt, um die Varianz eines Profils auf Grund der Dynamik zu beschreiben.

Über einen Trend können andere Aussagen gemacht werden als über ein Einzelprofil. Er wird nicht durch die Dynamik dominiert und ändert sich nur langsam mit der Höhe. Eine einfache Möglichkeit, den Trend zu beschreiben, ist eine Gerade: ein konstanter Wert am Boden und eine lineare Änderung mit der Höhe. Auf der anderen Seite können gröbere Teilsäulen zuverlässiger retrieved werden als einzelne Schichten. Der Trend in troposphärischer Teilsäule und Gesamtsäule kann aus den Ergebnisprofilen berechnet werden und ist in Tabelle 5.1 zu finden. Die Teilsäulen sind für verschiedene Stationen unterschiedlich und hängen von der Höhe des Standorts und der Tropopausenhöhe ab. In Abbildung 5.3 wird die vertikale

Trendverteilung an jeder Station durch eine Gerade beschrieben, die die Werte in Tabelle 5.1 erklären können, aber unplausible Ergebnisse liefern. Die Trendverläufe sollten an allen Stationen ähnlich sein (N₂O-Lebenszeit 120 Jahre).

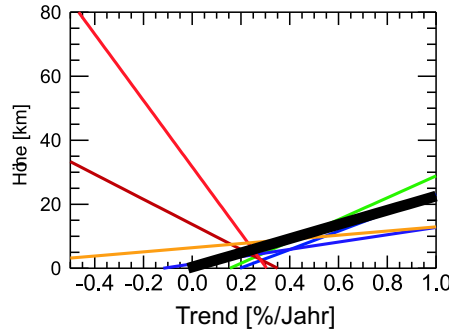


Abbildung 5.3: Verlauf des vertikalen Trends an den einzelnen Stationen, durch eine Gerade parameterisiert (Farbenzuordnung wie Abb.5.2). Die Geraden sind durch die Trends und Schwerpunkte der troposphärischen Teilsäule und Gesamtsäule festgelegt.

Die dicke schwarze Linie in Abbildung 5.3 macht deutlich, dass es nicht sinnvoll ist, direkt die vertikalen Trends zu mitteln, um ein plausibles Ergebnis zu erhalten. Die Größe, die bei der Trendberechnung bestimmt wird, hängt folgendermaßen mit allen retrieveden Zuständen der Zeitserie (Anzahl n) zusammen:

$$\begin{aligned}
 & Trend(col_{Teil}) \\
 &= Trend(g_{Teil}^T \vec{x}_{ret}^1, \dots, g_{Teil}^T \vec{x}_{ret}^n) \\
 &= Trend(g_{Teil}^T (\vec{x}_a + A(\vec{x}_{true}^1 - \vec{x}_a) + \vec{\epsilon}^1), \dots, g_{Teil}^T (\vec{x}_a + A(\vec{x}_{true}^n - \vec{x}_a) + \vec{\epsilon}^n)) \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

Gesucht ist eine möglichst gute Schätzung des Trends des Zustands \vec{x}_{true} .

5.1.4 Das kombinierte Trendretrieval des UFTIR-Netzwerkes

Die Trendbestimmung mit Daten des UFTIR-Netzwerks wird als inverses Problem betrachtet ($\vec{y} = \vec{F}(\vec{x})$). Hierbei ist \vec{y} ein Vektor von höhen aufgelösten FTIR-Trend-Messungen. Es wurde entschieden, den höhen aufgelösten Trend an jeder Station mit der troposphärischen Teilsäule und der Gesamtsäule zu beschreiben. Somit besteht \vec{y} aus 12 Komponenten, zwei linearen Trends pro Station.

$$\vec{y} = \begin{pmatrix} trend_{totcol}^{NyA} \\ trend_{tropcol}^{NyA} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ trend_{tropcol}^{Iza} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

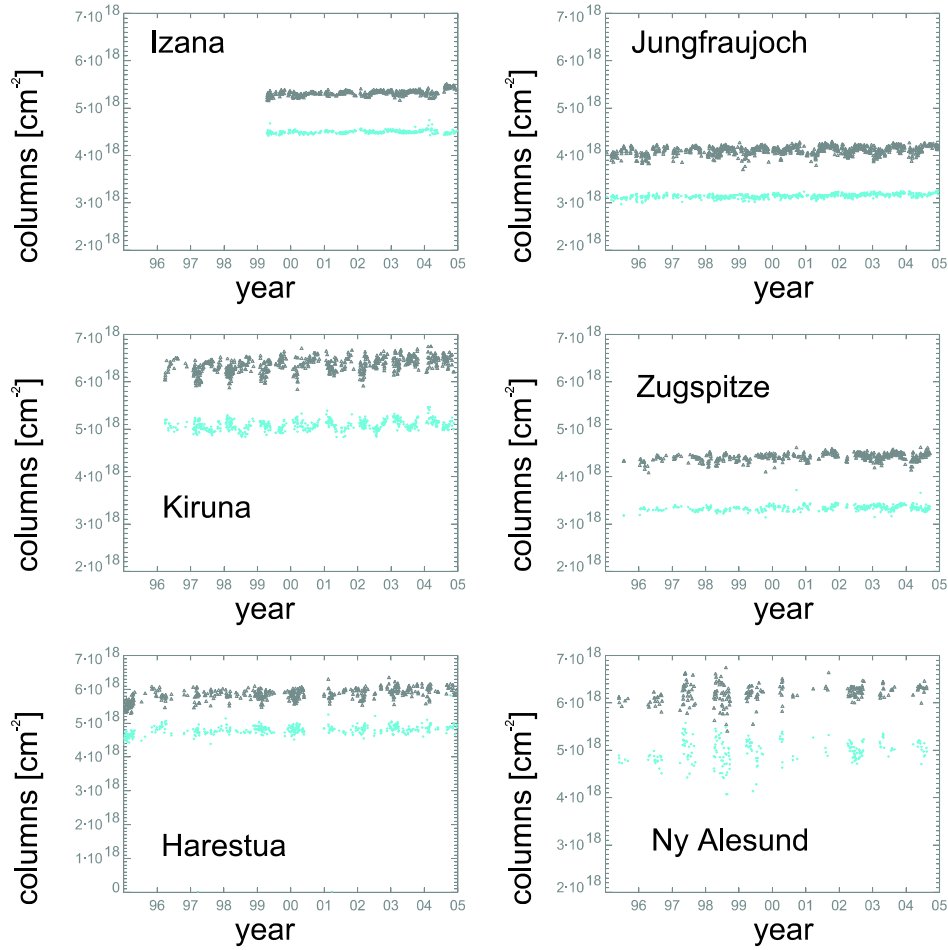


Abbildung 5.4: Zeitreihe der einzelnen Standorte; jeweils Gesamtsäule (oben) und troposphärische Teilsäule (unten)

Der Zustand des Trends in Europa wird durch 4 Parameter beschrieben.

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} A_{45^\circ N} \\ A_{\nabla_{lat}} \\ B_{45^\circ N} \\ B_{\nabla_{lat}} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Hierbei ist $A_{45^\circ N}$ der bodennahe Trend bei 45° nördlicher Breite, $B_{45^\circ N}$ ist der vertikale Gradient des Trends bei $45^\circ N$, $A_{\nabla_{lat}}$ und $B_{\nabla_{lat}}$ beschreiben die Breitengradabhängigkeit dieser Parameter. Die vertikale Verteilung des N₂O-Trends wird an jeder Station mit Gleichung 5.4 beschrieben.

$$trend_{Station}(z) = A_{Station} + B_{Station} \cdot z \quad (5.4)$$

mit:

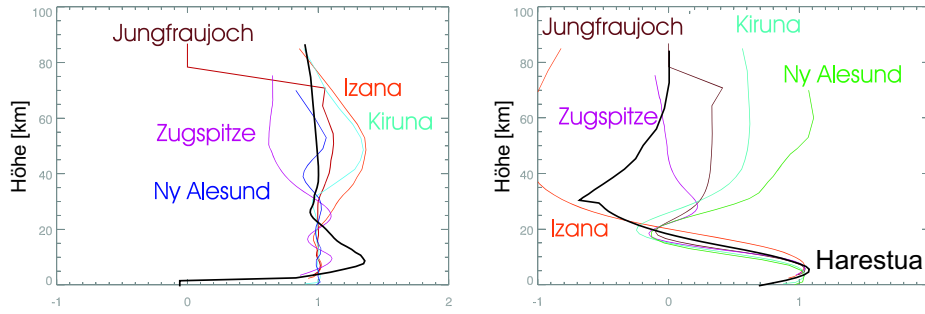


Abbildung 5.5: Links: Gesamtsäulenkernel; rechts: troposphärischer Teilsäulenkernel. Der Kernel ist jeweils repräsentativ für die Station und berücksichtigt auch die individuelle Tropopausenhöhe und deren Variabilität.

$$A_{Station} \equiv A_{45^\circ} + A_{\nabla_{lat}} * (Breitengrad_{Station} - 45^\circ) \quad (5.5)$$

$$B_{Station} \equiv B_{45^\circ} + B_{\nabla_{lat}} * (Breitengrad_{Station} - 45^\circ) \quad (5.6)$$

Unser Vorwärtsmodell besteht aus dem Vektor:

$$\vec{F} \equiv \begin{pmatrix} f_{totcol}^{NyA} \\ \vdots \\ f_{tropcol}^{Iza} \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Hierbei ist jede Komponente folgendermaßen definiert:

$$f_{Teilsäulentrend}^{Station} = \begin{pmatrix} a_{Teilsäule}^{Station}(z_1) & \dots & a_{Teilsäule}^{Station}(z_N) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{Station}(z_1) + B_{Station}(z_1) \\ \vdots \\ A_{Station}(z_N) + B_{Station}(z_N) \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Der Vektor $(\vec{a}_{Teilsäule}^{Station})^T$ beschreibt den Teilsäulen Averaging Kernel an der jeweiligen Station. Die Gesamtsäule und die troposphärische Säule wurden in diesem Fall als sinnvollste Aufteilung [Duchalet und Demoulin, 2006] betrachtet. Der troposphärische Teilsäulenoperator \vec{g}_{trop} ist so gewählt, dass er die Tropopausenvariabilität mit berücksichtigt. Somit gilt für seine Komponenten, die einer Höhe z zugeordnet werden, folgende Beziehung [Duchalet und Demoulin, 2006]:

$$g_{trop}(z) \equiv \frac{1.0}{1 + \exp\left(-\frac{z - z_{trop}}{\sigma(z_{trop})}\right)} \quad (5.9)$$

Das vorgestellte Vorwärtsmodell ist linear. Es muss diskutiert werden, welche Größe am besten als Input für eine kombinierte Abschätzung der Trendverteilung über Europa geeignet ist.

Wichtig dabei sind folgende Punkte:

- Der Averaging Kernel dieser Größe muss möglichst repräsentativ für alle Messungen sein.
- Die Fehler sollten unabhängig sein.
- Es sollte nicht zu viel Information verschenkt werden.
- Eine physikalisch vergleichbare Größe an jedem Standort ist wünschenswert.

Die vorliegenden Trends der Gesamtsäule und der troposphärischen Teilsäule erfüllen diese Kriterien ausreichend. Das in Gleichung 5.1 korrekte Vorwärtsmodell soll mit einem linearen Trend beschrieben werden. Hierfür führen wir zum einen $\langle \cdot \rangle$ als Symbol für eine Mittelwertbildung ein und zum anderen kürzen wir mit $\partial_t \langle \cdot \rangle$ das Bestimmen einer Wachstumsrate ab.

$$\Delta \vec{x}_{ret} = A \Delta \vec{x}_{true} + \vec{\epsilon}$$

$$\langle \vec{g}^T \Delta \vec{x}_{ret} \rangle = \langle A \Delta \vec{x}_{true} + \vec{g}^T \vec{\epsilon} \rangle \quad \partial_t \langle \vec{g}^T \Delta \vec{x}_{ret} \rangle = \partial_t \langle A \Delta \vec{x}_{true} + \vec{g}^T \vec{\epsilon} \rangle \quad (5.10)$$

$$\langle \vec{g}^T \Delta \vec{x}_{ret} \rangle \approx \vec{g}^T A \langle \Delta \vec{x}_{true} \rangle + \langle \vec{g}^T \vec{\epsilon} \rangle \quad \partial_t \langle \vec{g}^T \Delta \vec{x}_{ret} \rangle \approx \vec{g}^T A \cdot \partial_t \langle \Delta \vec{x}_{true} \rangle + \partial_t \langle \vec{g}^T \vec{\epsilon} \rangle \quad (5.11)$$

$$\langle \vec{g}^T \Delta \vec{x}_{ret} \rangle \approx \vec{g}^T A \langle \Delta \vec{x}_{true} \rangle \quad \partial_t \langle \vec{g}^T \Delta \vec{x}_{ret} \rangle \approx \vec{g}^T A \cdot \partial_t \langle \Delta \vec{x}_{true} \rangle \quad (5.12)$$

Gl.5.11 ist nur eine adäquate Näherung, falls der Averaging Kernel nicht zu stark variiert. Für N₂O variiert der Averaging Kernel für eine bestimmte Teilsäule $\vec{a}^T = \vec{g}^T A$ nur gering, in Abhängigkeit vom Sonnen-Zenitwinkel, Temperatur, Druckprofil und Zustand des N₂O-Profiles. Hierzu kann man jede der N Komponenten von $\vec{a}^T(\vec{x}_{true})$ entwickeln und als Reihe darstellen. Gleichung 5.13 zeigt dies für eine Komponente a .

$$a(\Delta \vec{x}_{true}) = a_0 + \sum_{i=1}^N \frac{\partial a}{\partial \Delta x_{true}^i} \Delta x_{true}^i + \dots \quad (5.13)$$

$$\langle \vec{a}^T \Delta \vec{x}_{true} \rangle = \vec{a}_0^T \langle \Delta \vec{x}_{true} \rangle + \dots \cdot \underbrace{\langle \Delta \vec{x}_{true}^T \Delta \vec{x}_{true} \rangle}_{S_a} + \dots \quad (5.14)$$

Die geringe Varianz S_a von N₂O (Kap.4.2) ermöglicht die Näherung in Gleichung 5.11. Dies ist nicht bei allen Spurengasen möglich. Ein Gegenbeispiel ist Ozon. Die Varianz ist ein entscheidendes Kriterium zur Auswahl der Größen, auf die sich das Kombiretrieval stützt. Die hier verwendeten Größen sind die troposphärische Teilsäule und die Gesamtsäule. A muss den Mittelwert der Retrievals repräsentieren. An jedem Standort wurde ein Kernel zu genau diesen Bedingungen gerechnet. Gemittelter Sonnen-Zenitwinkel, gemittelter Volumen-Mischungs-Verhältnis und das Druck-Temperatur-Profil wurden genau von dem Tag genommen, an dem das Profil der Luftsäulen mit dem der gemittelten Luftsäulen der einzelnen Schichten am besten übereinstimmt (quadratisches Mittel). Der gesuchte Tag ist der, der den Ausdruck $RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (\frac{P}{T} - \langle \frac{P}{T} \rangle)^2}$ minimiert.

Die Ausdrücke $\langle \vec{g}^T \vec{\epsilon} \rangle$ und $\partial_t \langle \vec{g}^T \vec{\epsilon} \rangle$ sollten im allgemeinen vernachlässigbar sein. Der Fehler $\vec{\epsilon}$ im einzelnen Retrieval ist entscheidend für die Unsicherheiten der bestimmten Trends.

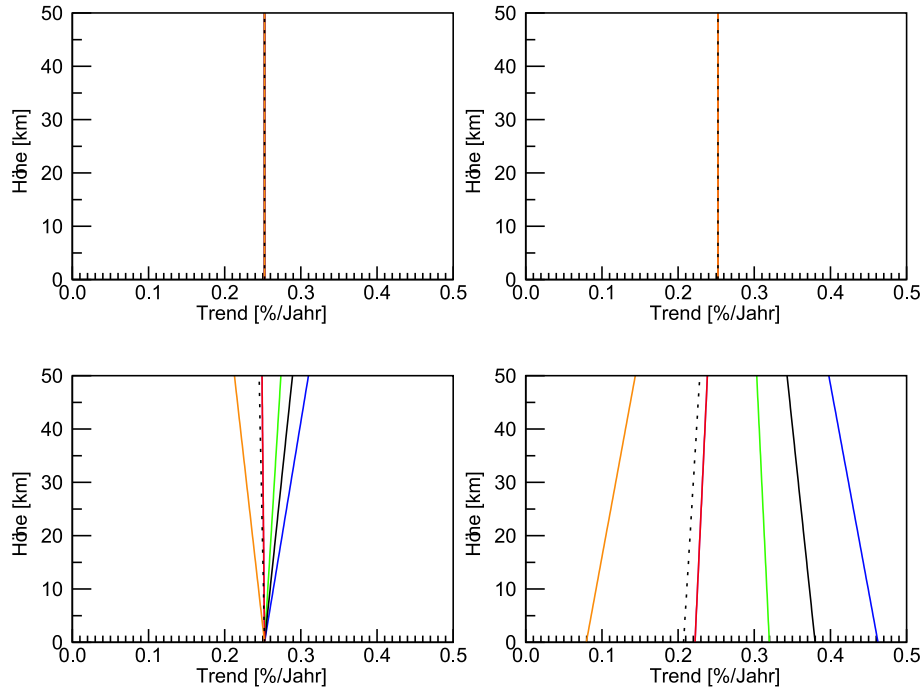


Abbildung 5.6: Trendergebnis für verschiedene Annahmen: oben: links: P.I; rechts: P.II; unten: links: P.III; rechts: P.IV. Der vertikale Gradient bei P.II ergibt sich zu Null und stellt ein Ergebnis dar (Abb.5.7).

Ähnlich wie bei einer Invertierung eines einzelnen Profils, ist es wichtig, eine geeignete Regularisierung oder Parameterisierung zu wählen. Es werden 4 verschiedene Parameterisierungen vorgestellt. Die vertikale Trendverteilung wird als linear festgesetzt. Bei der Parameterisierung (I) gibt es nur einen höhenkonstanten Trend ohne Breitengradabhängigkeit:

$$Trend_{Europa} = A_{45^\circ N} \quad (5.15)$$

Parameterisierung (II) sieht einen höhenabhängigen Trend in ganz Europa vor.

$$Trend_{Europa}(Lat, z) = A_{45^\circ N} + B_{45^\circ N} \cdot z \quad (5.16)$$

Parameterisierung (III) lässt zu, dass diese Höhenabhängigkeit, beschrieben durch einen vertikalen Gradienten im Trend, eine Breitengradabhängigkeit (linear) besitzt.

$$Trend_{Europa}(Lat, z) = A_{45^\circ N} + (B_{45^\circ N} + \nabla_{Lat} B(Lat - 45^\circ N)) \cdot z \quad (5.17)$$

Die letzte Parameterisierung (IV) lässt zudem eine Breitengradabhängigkeit des bodennahen Trends zu.

$$Trend_{Europa}(Lat, z) = A_{45^\circ N} + \nabla_{Lat} A(Lat - 45^\circ N) + (B_{45^\circ N} + \nabla_{Lat} B(Lat - 45^\circ N)) \cdot z \quad (5.18)$$

Diese verschiedenen Regularisierungen führen auch zu unterschiedlichen Ergebnissen. Abbildung 5.6 zeigt die vertikale Trendverteilung an den jeweiligen Stationen. Der vertikale

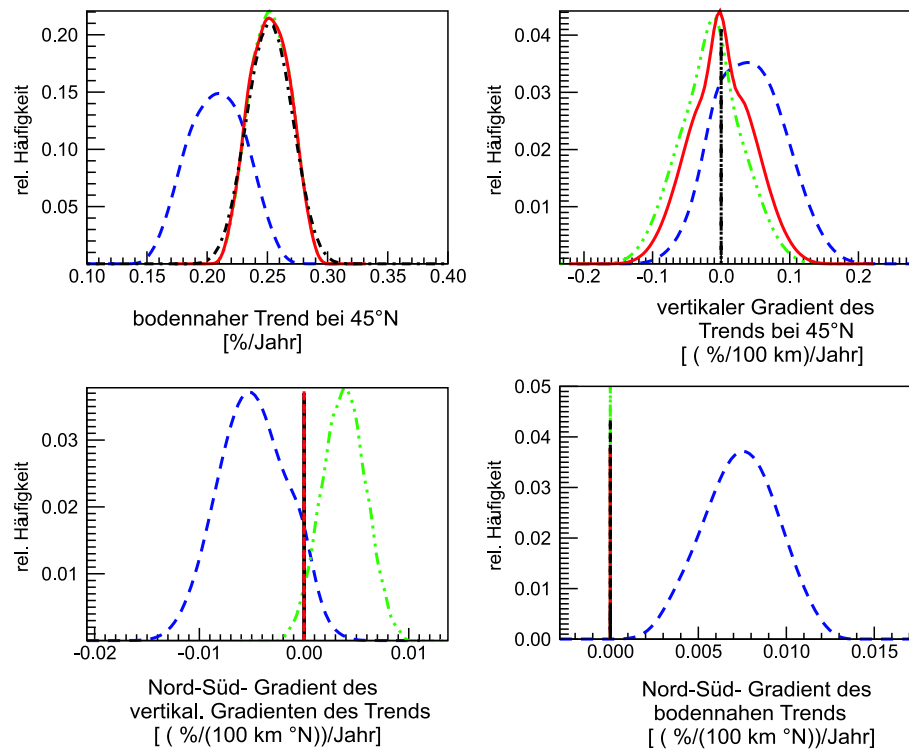


Abbildung 5.7: Die rel. Häufigkeitsverteilung der abgeleiteten Trend-Parameter: Oben: links: bodennaher Trend bei 45°N (A); rechts: vertikaler Gradient bei 45°N ($B = \nabla_z \text{Trend}$); unten: links: $\nabla_{Lat} B$; rechts: $\nabla_{Lat} A$

Gradient, retrieved mit Parameterisierung (II) (oben rechts), wird naturgegeben als vernachlässigbar bestimmt. In P.(I) (links oben) wurde er durch die Parameterisierung als 0 vorgegeben.

Auch bei diesem inversen Problem gibt es zwei unterschiedliche Fehler: der Messfehler und der Smoothingfehler. Der Messfehler taucht auf, weil die Trends des Inputvektors \vec{y} fehlerbehaftet sind.

Der Messfehler beschreibt die Signifikanz der Aussage des Netzwerk-Retrievals. Um ihn abzuschätzen, wird ein Ensemble von Inputvektoren \vec{y} erzeugt. Das Ensemble beinhaltet für jede Komponente y_i 3 Einstellungen: der Trend in Tabelle 5.1, der Trend plus den Fehler (selbe Tabelle) und der Trend minus den Fehler.

Das Ensemble beinhaltet somit 3^{12} Inputvektoren. Aus den Ergebnissen der jeweiligen Retrievals wird eine Häufigkeitsverteilung berechnet. Abbildung 5.7 zeigt diese für jeweils einen Parameter und alle vier Parameterisierungen. Die Parameterisierung (IV) zeigte mit einer Teilmenge an Stationen zwei Maxima (ohne Abbildung). Unter Berücksichtigung aller Stationen ist dies nicht mehr der Fall. Trotzdem ist die Annahme eines für alle Stationen gleichen Trends in der Troposphäre gerechtfertigt, da dies aus dem Messnetz von Insituzeitreihen bekannt ist und sich durch die gute Durchmischung in der Troposphäre begründen lässt. Die anderen Parameterisierungen zeigen jeweils gute Übereinstimmung im mittleren Trend der Troposphäre. Die Unsicherheiten der einzelnen Parameter werden durch die halbe

Halbwertsbreite charakterisiert.

P.	$A_{45^\circ N}$ %/Jahr	$\nabla_{Lat} A$ (%/°N)/Jahr	$B_{45^\circ N}$ (%/100km)/Jahr	$\nabla_{Lat} B$ (%/(100km · °N))/Jahr
I	0.25 ± 0.02	-	-	-
II	0.25 ± 0.02	-	0.0 ± 0.05	-
III	0.25 ± 0.02	-	-0.01 ± 0.05	0.04 ± 0.025
IV	0.21 ± 0.035	0.0075 ± 0.0025	0.05 ± 0.07	-0.05 ± 0.05

Tabelle 5.3: Ergebnisse der retriervten Parameter für verschiedene Modellannahmen über den Trend in Europa.

5.2 Die Sensitivität des UFTIR-Netzwerkes

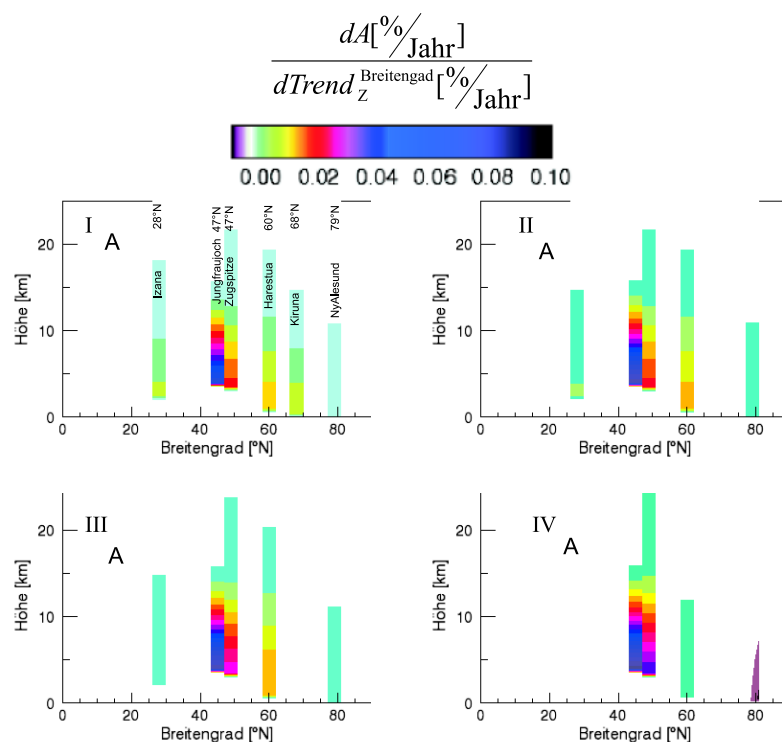


Abbildung 5.8: Die Sensitivität des UFTIR-Netzwerkes. Der Beitrag der verschiedenen Stationen zum Trendparameter A für die verschiedenen Parameterisierungen.

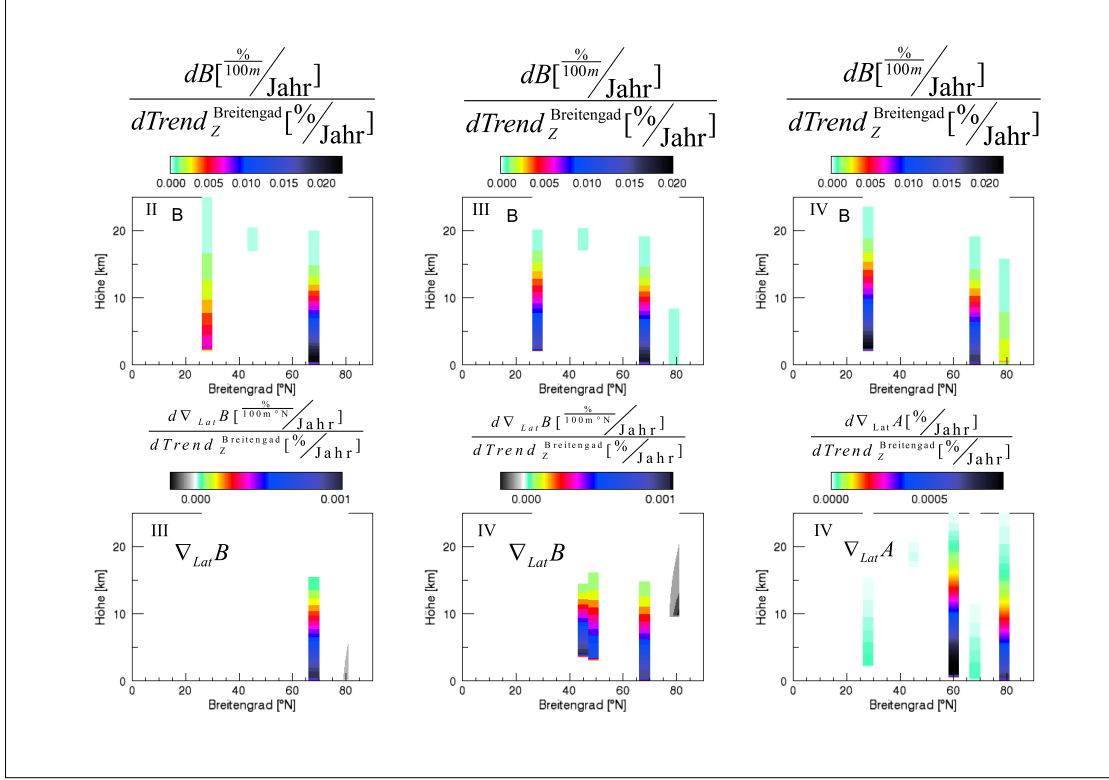


Abbildung 5.9: Sensitivität in den Parametern, die die vertikale Änderung des Trends und deren Abhängigkeit vom Breitengrad an den einzelnen Stationen beschreiben.

Die nachträgliche Weiterverarbeitung der Daten an den einzelnen Stationen war nur unter Berücksichtigung eines repräsentativen Kernels möglich. Daher ist es auch notwendig, für die abgeleiteten Parameter \vec{q} eine Sensitivitätsfunktion zu berechnen, um mit den Ergebnissen des Netzwerkes konkrete Fragestellungen beantworten zu können.

$$A_{UFTIR} = \frac{\partial \vec{q}}{\partial \vec{Trend}_{true}} \quad (5.19)$$

Dies wird mit Hilfe des Störverfahrens durchgeführt. Zuerst wird mit den Gesamtsäulen- und Teilsäulenkerneln der einzelnen Stationen berechnet, wie sich eine im Trend in einer bestimmten Höhe lokalisierte Störung auf das Trendergebnis von Gesamtsäule und troposphärischer Teilsäule auswirkt.

$$\Delta Trend_{Trop}^{Station} = a_{Trop}^T \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \Delta Trend \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \Delta Trend_{Tot}^{Station} = a_{Tot}^T \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \Delta Trend \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

In einem zweiten Schritt wird diese Störung im Trend in beiden Teilsäulen (Troposphäre, Gesamtsäule) auf den Inputvektor \vec{y} addiert und ein Retrieval berechnet. Für jede Komponente des Ergebnisvektors \vec{q} gibt es eine zweidimensionale Sensitivitätsfunktion. Sie ist sowohl vom Breitengrad als auch von der Höhe abhängig. Für alle Breitengrade, an denen kein Messgerät steht, ist sie Null. Am Breitengrad 47°N gibt es 2 vertikale Sensitivitätsfunktionen. Abbildung 5.8 zeigt die Sensitivitätsfunktionen des bodennahen Trends A_{45° für alle Parameterisierungen. Die unterschiedlichen Retrievalstrategien und der geringe Höhenunterschied ist in den unterschiedlichen Sensitivitäten am Standort Zugspitze und Jungfraujoch sichtbar Abb. 5.8 (I, A). Abbildung 5.9 zeigt die Sensitivität der anderen Parameter jeweils für die Fälle, bei denen sie retrieved werden.

Für die Höhenabhängigkeit ist es von großem Vorteil, dass neben Zugspitze und Jungfraujoch, auch Stationen im Messnetz sind, die sich auf anderer Höhe befinden Abb. 5.9 (II, B) und (III, B). Für eine Breitengradabhängigkeit ist die Messstation Kiruna besonders wichtig (III, $\nabla_{Lat}B$) und (IV, $\nabla_{Lat}A$). Die Betrachtung der Sensitivitätsfunktionen lässt erkennen, was ein Netzwerk leisten kann und in wieweit es verbessert werden muss, um bestimmte Fragen zuverlässig beantworten zu können.

5.3 Die Apriori-Kräfte der einzelnen Retrievalstrategien

In diesem Kapitel konnte aus den Trends der einzelnen Stationen nachträglich eine kombinierte Gesamtaussage abgeleitet werden. Dies ist nur möglich, da im Fall von N₂O der mittlere Averaging Kernel (für troposphärische Teilsäule und Gesamtsäule) auch für Trends gültig ist. Hier werden die einzelnen Retrievalstrategien verglichen, um zu verstehen, wieso sie so unterschiedliche Ergebnisse liefern (Abb. 5.2).

Für den Umgang mit den Daten muss festgestellt werden, inwieweit eine als Ergebnis bezeichnete Größe durch die Retrievalstrategie beeinflusst wurde und wie man diesen Einfluss eliminieren kann.

Die Vorgehensweise ist wie folgt:

1. Der systematische Apriori-Einfluss wird quantifiziert.
2. Drei Transformationen des Aprioriprofils, die den Apriori-Einfluss kompensieren, werden verglichen und die plausibelste wird ausgewählt.
3. Das Aprioriprofil wird nachträglich ausgewechselt und ein Korrekturfaktor wird bestimmt.

An der Tatsache, dass sich die verschiedenen Apriori-Kräfte qualitativ unterscheiden (Kap.?? Abb. 3.5), wird deutlich, dass beide Strategien (Tikhonov und OE) unterschiedliche Zielsetzungen haben.

Theoretisch ist es möglich [Rodgers, 2000] nachträglich eine Regularisierung durch eine andere zu ersetzen. Somit können wir die Apriori-Kraft benutzen, um zu berechnen, wie so eine Korrektur auszusehen hat.

Dieses Vorgehen wird für die N₂O-Zeitserie an jedem Standort des UFTIR-Netzwerkes durchgeführt. Die Korrekturmatrix ergibt sich entweder aus einer Gleichung im Buch von

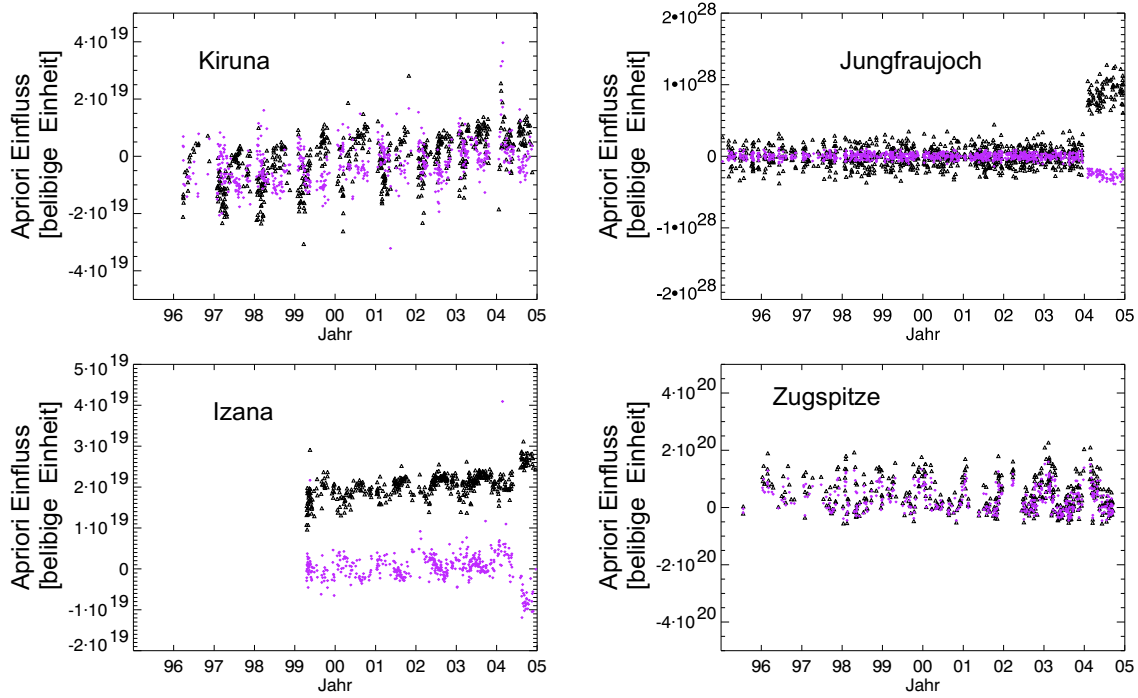


Abbildung 5.10: Die Zeitserien der Apriori-Kräfte auf die Gesamtsäule (schwarze) und auf die troposphärische Teilsäule (pink) jeweils für die einzelnen Standorte. Apriori Einfluss ist ein Maß für die Apriori-Kraft. Links: verschiedene Orte bei gleichen Retrievalstrategien; rechts: ähnliche Standorte aber verschiedene Retrievalstrategien (am Standort Jungfrauoch wird für jedes Jahr ein aktualisiertes Aprioriprofil verwendet). Der Apriori Einfluss macht Dinge sichtbar, die in der Betrachtung der Teilsäulen verborgen bleiben. Die Einheit der Apriori-Kraft ist nicht direkt vergleichbar und ist sowohl vom Retrievalalgorithmus als auch vom SNR abhängig. Nur die relative Wichtung von Messung und Apriori ist entscheidend.

Rodgers [Rodgers, 2000] (dort Gl.10.48, mit unveränderter Regularisierungsmatrix) oder aus der simplen Überlegung, den letzten Iterationsschritt mit unterschiedlichem \vec{x}_{apr} durchzuführen (Gl.2.45). Hier wird sofort ersichtlich, dass dies nur in einem Bereich möglich ist, in dem das linearisierte Vorwärtsmodell gilt ($K_{ret}^{neu} \approx K_{ret}^{alt}$).

$$\vec{x}_{ret}^{neu} = \vec{x}_{ret}^{alt} + S_{korrektur}(\vec{x}_{apr}^{neu} - \vec{x}_{apr}^{alt}) \quad (5.21)$$

Das Aprioriprofil wird so korrigiert, dass beide Größen, die als Ergebnis zu betrachten sind, im Mittel nicht beeinflusst werden.

Da wir jeweils nur eine Transformation zulassen wollen, minimieren wir folgenden Ausdruck:

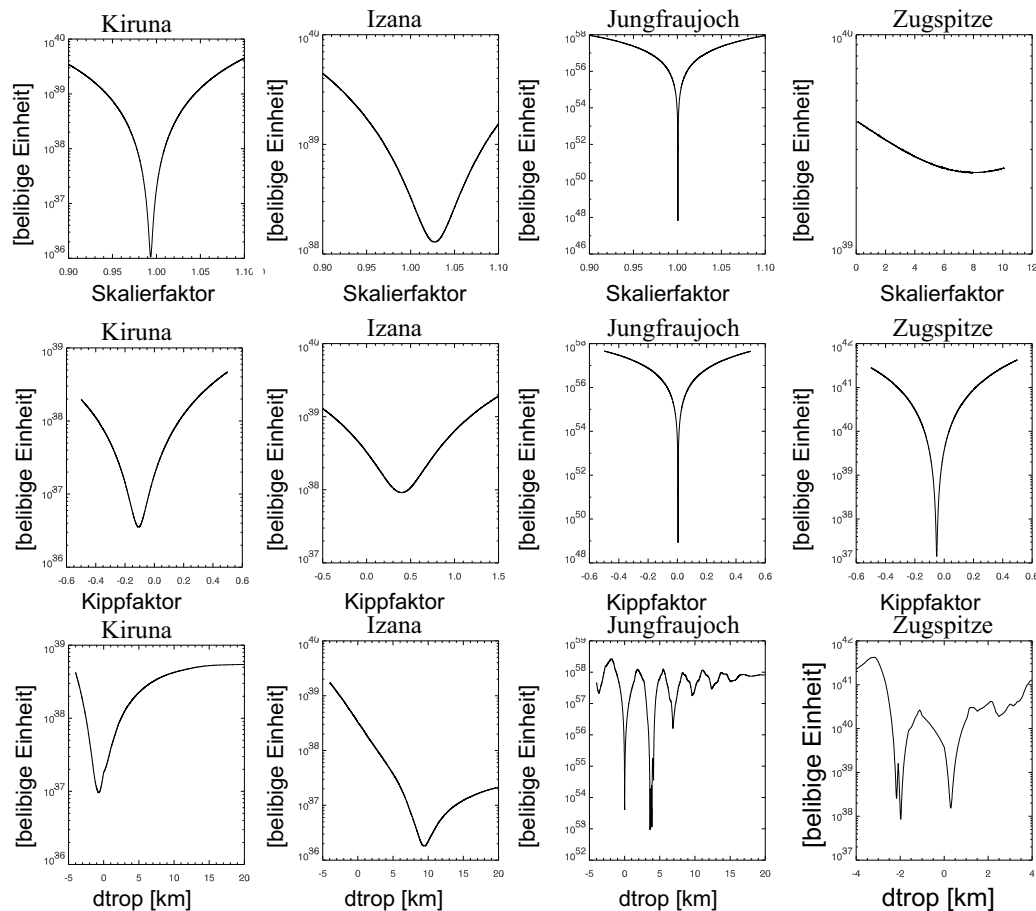


Abbildung 5.11: Apriorikosten als Funktion verschiedener Parameter. Der mittlere Einfluss auf die troposphärische Teilsäule und die Gesamtsäule kann durch ein Modifizieren des Aprioriprofils verändert werden. Drei mögliche Veränderungen werden untersucht: Oben: Auf ein Skalieren des Aprioriprofils reagiert eine OE-Retrievalstrategie sehr sensitiv (Jungfraujoch). Die Tikhonov-Regularisierung (Kiruna, Izana) und die Mischform (Zugspitze) sind unempfindlich bezüglich einem Skalieren des Aprioriprofils. Mitte: Auf ein Kippen des Aprioriprofils reagieren sowohl OE als auch Tikhonov-Regularisierungen ähnlich empfindlich. Unten: Eine nicht lineare Transformation des Aprioriprofils (hier das Variieren der Tropopausenhöhe) zeigt ein eindeutiges Minimum für einen Tikhonov-Ansatz. Das selbe Aprioriprofil kann in Kiruna (68°N) kaum durch eine Veränderung der Tropopause verbessert werden (3. Zeile 1. Spalte). Für den Standort Izana zeigt der Graph (3. Zeile 2. Spalte) an, dass ein Aprioriprofil mit deutlich höherer Tropopause den Apriori Einfluss auf die troposphärische Teilsäule und die Gesamtsäule minimieren kann. Die Tropopause von Izana liegt im Mittel 4 km höher als die von Kiruna. Bei einer OE Retrievalstrategie gibt es bei einer zwar kontinuierlichen aber nicht linearen Variation des Aprioriprofils mehrere Minima. Die Periode, die diese Minima am Standort Jungfraujoch (ein Beispiel für OE-Regularisierung) hat, ist ähnlich der einer effektiven Schichtdicke bzw. der Korrelationslänge.

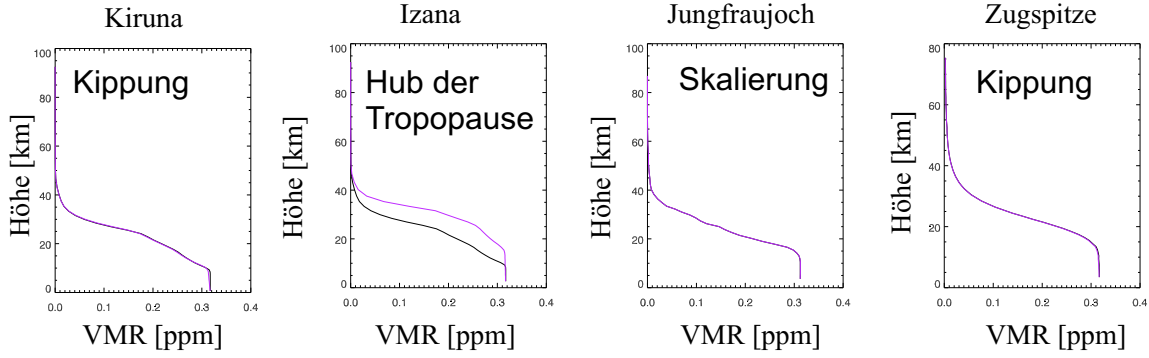


Abbildung 5.12: Die alten (schwarz) und verbesserten Aprioripprofile für die vier Standorte Kiruna, Izana, Jungfraujoch und Zugspitze. In den Fällen Kiruna, Jungfraujoch und Zugspitze muss das Aprioriprofil nicht nennenswert korrigiert werden, um im Mittel weder in der Gesamtsäule noch in der troposphärischen Teilsäule einen systematischen Fehler zu erhalten. An den Standorten Izana und Kiruna wird das selbe Aprioriprofil verwendet. Für Kiruna (68°N) kann das verwendete Aprioriprofil kaum verbessert werden. Für Izana (28°N) führt ein modifiziertes Aprioriprofil entsprechend einer höheren Tropopause zu geringerem mittleren systematischen Einfluss in Gesamt- und troposphärischer Teilsäule. Die Standorte Zugspitze (47°N , 2.964 km ü.NN) und Jungfraujoch (47°N , 3.54 km ü.NN) messen die gleiche Atmosphäre und benutzen das selbe Retrievalprogramm.

$$\begin{aligned} \text{kosten}_{\text{apriori}} \equiv & \quad (5.22) \\ & (\vec{g}_{\text{tot}}^T S_a^{-1} d\vec{x}_{\text{apriori}} - AE_{\text{tot}})^2 \\ & + (\vec{g}_{\text{trop}}^T S_a^{-1} d\vec{x}_{\text{apriori}} - AE_{\text{trop}})^2 \end{aligned}$$

Wobei $AE_{\text{tot}} = \vec{g}_{\text{tot}}^T S_a^{-1} \vec{x}_{\text{apriori}}$ und $AE_{\text{trop}} = \vec{g}_{\text{trop}}^T S_a^{-1} \vec{x}_{\text{apriori}}$ die Größen sind, die in Abbildung 5.10 dargestellt wurden. Sie werden zur Beurteilung des Einflusses der Retrievalstrategie auf die jeweilige Teilsäule mit zugehörigem Operator (\vec{g}_{tot} und \vec{g}_{trop}) berechnet.

Um die Korrekturterme zu berechnen, wurde das Aprioriprofil so transformiert, dass der Ausdruck $\text{kosten}_{\text{apriori}}$ minimiert wird (Gl.5.22). Hierzu werden drei Transformationen (Skalieren, Kippen und Tropopausenhub) durchgeführt. Diese Transformationen können jeweils mit einem Parameter beschrieben werden. Es werden drei qualitativ unterschiedliche Fälle beobachtet:

1. Es gibt eine eindeutige optimale Wahl des Transformationsparameters, die physikalisch plausibel ist.
2. Das Minimum ist „seicht“ und physikalisch unplausibel (z.B. ist bei der Zugspitze das Minimum bei 8 fachem Aprioriprofil Abb.5.11), so dass man von keinem Optimum sprechen kann.
3. Es gibt Mehrdeutigkeit wegen mehrerer Minima.

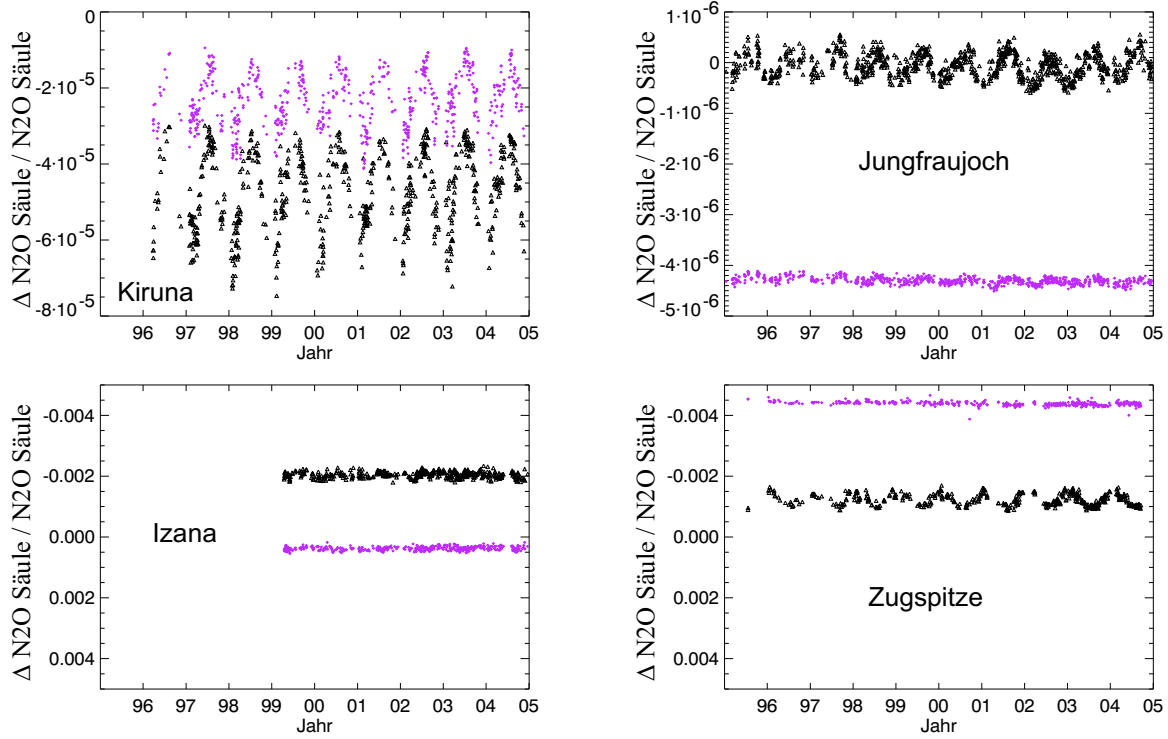


Abbildung 5.13: Die Zeitserien der Korrekturen für die Gesamtsäule (schwarz) und auch für die troposphärische Teilsäule jeweils für die einzelnen Standorte. Durch eine Modifikation des Aprioriprofils $\vec{x}_a^{neu}(t) = \vec{x}_{alt_a}(t) + d\vec{x}_a$ ergibt sich eine leicht veränderte Teilsäule für jeden Tagesmittelwert. Die Modifikation $d\vec{x}_a$ ist zeitlich konstant und je nach Standort durch Skalieren (Jungfraujoch), Kippen (Zugspitze, Kiruna) oder Anhebung der Tropopause (Izana) erfolgt. Der Einfluss der Retrievalstrategien auf troposphärische Teilsäulen und Gesamtsäulen kann bei der Bestimmung eines linearen Trends (ca. 0.2% /Jahr) aus 10 Jahren Daten für alle Stationen vernachlässigt werden.

Nur der Fall 1 motiviert, nachträglich das Aprioriprofil entsprechend zu korrigieren (Abb.5.12). Der Fall 2 tritt ein, wenn der Parameter, der die Transformation bestimmt, beim Retriever nicht regularisiert wird. Der letzte Fall ist komplizierter zu verstehen. Hier ist es nicht so, dass genau diese Transformation entweder frei gefittet wird oder stark reguliert wird, sondern dies ändert sich je nach Stärke der Transformation.

In Gleichung 5.22 wird der Einfluss auf die Gesamtsäule und die troposphärische Teilsäule gleich gewichtet. Ein Parameter λ bzw. β oder d_{trop} parameterisiert das Profil $d\vec{x}$. Der Parameter, der den Ausdruck minimiert, gibt einen Verbesserungsvorschlag für ein Aprioriprofil. Falls die Kostenfunktion eine quadratische Form der Parameter wie im Fall 1 und 2 ist (Abb.5.11 obere zwei Zeilen) gibt es genau ein Minimum. Die Transformation eines Tropopausenhubs kann nicht durch eine lineare Transformation wie Kippen und Skalieren dargestellt werden. Das Auftreten von mehreren Minimas erklärt sich folgendermaßen:

Wird das Apriori und damit auch $d\vec{x}_{apriori}$ allgemein transformiert, so dass die Trans-

formation nur in ganz kleinen Umgebungen linear genähert werden kann, kann es durchaus mehrere Minima geben (Abb.5.11 unterste Zeile). Um dies genauer zu verstehen, kann man in Gl(5.22) die S_a^{-1} Matrix in ihre Eigenvektoren zerlegt darstellen. Für den so dargestellten Apriori-Einfluss auf die Gesamtsäule ergibt sich damit für eine lineare Veränderung des Aprioriprofils:

$$\begin{aligned} \vec{g}_{Tot}^t S_a^{-1} d\vec{x}_{apriori}(\lambda, \beta) &= \vec{g}_{Tot}^t \sum_i \vec{s}_i(s_i^{-1})(\vec{s}_i)^t d\vec{x}_{apriori}(\lambda, \beta) \\ &= \lambda \sum_i \vec{g}_{Tot}^t \vec{s}_i(s_i^{-1})(\vec{s}_i)^t \vec{x}_{apriori} \\ &\quad + \beta \sum_i \vec{g}_{Tot}^t \vec{s}_i(s_i^{-1})(\vec{s}_i)^t \mathbf{U} \tilde{\mathbf{x}}_{apriori} \end{aligned} \quad (5.23)$$

In diesem Fall konnten Skalier- und Kippparameter vor die Summe gezogen werden.

$$d\vec{x}_{apriori} = [(1 - \lambda)\mathbf{E} + \beta\mathbf{U}] \vec{x}_{apriori} \quad (5.24)$$

mit der Kippmatrix

$$\mathbf{U} \equiv \begin{pmatrix} 100 \text{ km} & 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \dots & 0 & 0 & 2.964 \text{ km} \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

oder für eine nicht linear darstellbare Transformation:

$$\vec{g}_{Tot}^t S_a^{-1} d\vec{x}_{apriori}(dtrop) = \sum_i \underbrace{\vec{g}_{Tot}^t \vec{s}_i(s_i^{-1})}_{c_i} \underbrace{\vec{s}_i d\vec{x}_{apriori}(dtrop)}_{\omega_i(dtrop)}$$

Bei dieser ändern sich die $\omega_i(dtrop)$, die Projektionen der Korrektur des Aprioriprofils $d\vec{x}_{apriori}$ auf die einzelnen Eigenvektoren der S_a Matrix unterschiedlich. Hier kann man den Unterschied von Tikhonov- und OE-Regularisierung sehr deutlich sehen. Im Grenzfall einer extrem starken Tikhonov-Regularisierung ($\alpha \mapsto \infty$) gibt es nur einen Eigenvektor von S_a^{-1} , nämlich das Aprioriprofil, das skaliert wird. Eine extreme Form von OE-Regularisierung ist eine diagonale Matrix. Die Eigenvektoren sind Rechteckfunktionen, jeweils innerhalb des i-ten Layers 1 und ansonsten 0.

Im Falle von Tikhonov ist vor allem interessant, wie groß die Projektion der Korrektur des Aprioriprofils auf das ursprüngliche Aprioriprofil ist. Im Fall von OE-Regularisierung sind die Eigenvektoren der S_a^{-1} teilweise bestimmten Höhen zugeordnet. In Abbildung 5.11 (unten) sieht man, wie sich Minima in Abständen von ca. 3.5 km wiederholen. Dies ist genau die effektive Schichtdicke, die in der S_a -Matrix über eine gaussssche Korrelationslänge festgelegt wurde.

Es wurde demonstriert, dass die Apriorikraft eine Möglichkeit darstellt, die Retrievalstrategie zu charakterisieren. Dabei zeigte sich, dass OE- und Tikhonov-Regularisierung unterschiedlich auf Änderungen im Aprioriprofil reagieren.

Das Beispiel Izana lässt erkennen, dass die Betrachtung der definierten Größe Apriori-Kraft bzw. Apriori-Einfluss, nicht nur einen Defekt anzeigt, sondern auch einen Verbesserungsvorschlag liefern kann. Für eine festgelegte Regularisierungsmatrix und eine klar formulierte Fragestellung (z.B. die Frage nach dem Mittelwert der Gesamtsäule) kann der Einfluss des Aprioriprofils eliminiert werden.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Größen troposphärische Teilsäule und Gesamtsäule nicht wesentlich durch den Apriori-Einfluss verfälscht werden (Abb.5.13). Der für Europa hergeleitete Trend im letzten Kapitel kann nach dieser Überlegung als korrekt angesehen werden. Ohne genauere Analyse ist nicht zu belegen, ob der Trend durch ein zeitabhängiges Aprioriprofil (z.B. am Standort Jungfraujoch) hineingesteckt wurde und somit kein Ergebnis aus den solaren Spektren ist, oder ob der Trend durch die Verwendung eines konstanten Aprioriprofils (z.B. am Standort Zugspitze) gedämpft wurde. Die Diagnose mittels der Apriori-Kraft stellt einen Schritt zu mehr Objektivität dar, deren Potential am Beispiel Izana demonstriert wurde.

Kapitel 6

Satellitenvalidierung durch solare FTIR-Spektrometrie am Standort Zugspitze

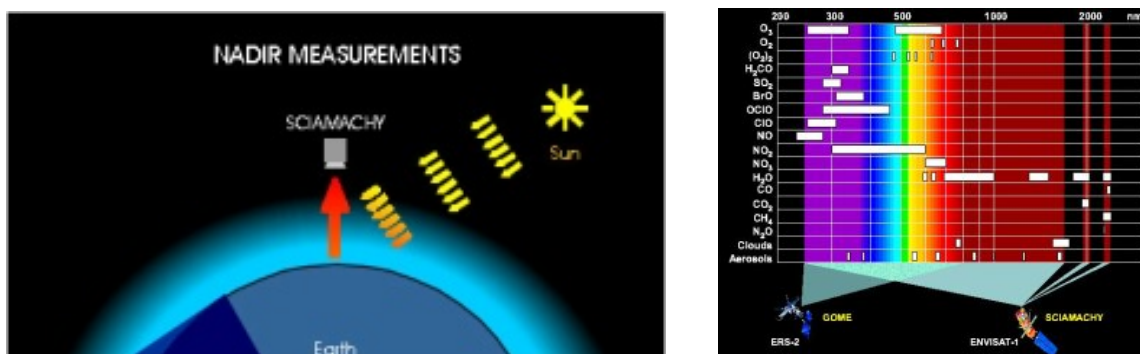


Abbildung 6.1: Der Satellit ENVISAT (Graphiken der Uni Bremen Uni Bremen): Links: In NADIR Geometrie können vertikale Säulen bestimmt werden. Diese Geometrie ähnelt der der bodengestützten solaren Absorptionsspektrometrie; rechts: Das Spektrum, das das Spektrometer SCIAMACHY abdeckt und die darin vorkommenden Spurengase

6.1 Die Validierung der ENVISAT/SCIAMACHY CH₄-Gesamtsäule

Die Gesamtsäule von Methan, retrieved am Standort Zugspitze, wurde genutzt, um Ergebnisse von Retrievals des Satelliten ENVISAT/SCIAMACHY zu validieren. Ergänzungen zu diesem Kapitel sind in [Sussmann et al., 2005a] zu finden.

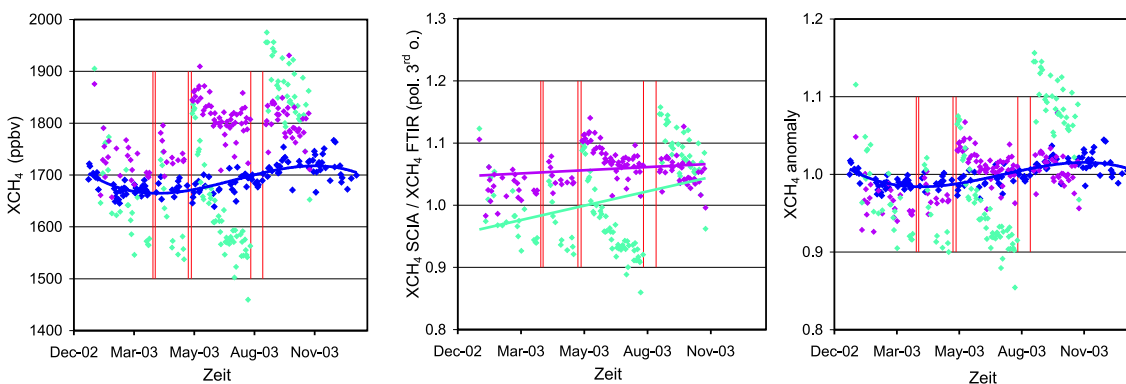


Abbildung 6.2: Links: dunkel blau: XCH_4 -Tagesmittel FTIR mit Polynom 3. Grades; hell blau (v0.4) und pink (v0.41): alle SCIAMACHY WFMD XCH_4 -Daten eines Tages und innerhalb des Umkreis von 2000 km um die Zugspitze gemittelt. Mitte: Die Sciamachy XCH_4 -Daten (hell blau: v0.4 und pink: v0.41) dividiert durch das an die FTIR-Tagesmittel angefitete Polynom 3. Grades (links). Rechts: Wie Links aber in XCH_4 -Anomalien. Die Zeiträume in denen SCIAMACHY bereinigt wurde, sind durch rote vertikale Linien gekennzeichnet.

6.1.1 Die Satellitenmessungen der CH_4 -Gesamtsäule

Da auf die Bedeutung von Methan bereits in Kapitel 4.3 eingegangen wurde, wird hier nur kurz die Notwendigkeit von flächendeckenden Messungen von Satelliten aus und deren Validierung erläutert. Im Vordergrund flächendeckender Messungen stehen das Aufspüren und die Quantifizierung von Quellen und Senken. Mit den Daten des Insitu-Messnetzes [GAW] konnten Hein et al. durch inverse Modellierung die Unsicherheiten in der Schätzung von Quellen und Senken um ein Drittel reduzieren [Hein et al., 1997].

Die Entdeckung von Keppler et al. [Keppler et al.] in diesem Jahr, dass auch Pflanzen Methan produzieren, ist revolutionär. Der von Keppler neu entdeckte Effekt zeigt sich dadurch, dass das Modell, das keine pflanzliche Methanproduktion kennt, die vertikale CH_4 -Säule über tropischen Wäldern unterschätzt [Frankenberg et al., 2006]. Solche Produkte aus Satellitenmissionen müssen validiert werden.

Ein anderer Algorithmus zur Bestimmung von Methan ist WFM-DOAS (WFMD) [Buchwitz und Burrows, 2004], [Buchwitz et al., 2005a], [Buchwitz et al., 2005b]. Die vorliegende Arbeit vergleicht erstens WFMD Version 0.4 und Version 0.41; zweitens wird hier eine zeitabhängige Fehlerkorrektur untersucht und drittens wird untersucht, inwieweit die rel. Genauigkeit der SCIAMACHY-Methansäule eine Bestimmung des Jahresgangs und der Variabilität ermöglicht.

6.1.2 Das XCH_4 , gemessen von SCIAMACHY

Der Algorithmus WFMD bestimmt die Gesamtsäule aus solaren Infrarotspektren, die der Satellit Envisat mit dem Spektrometer SCIAMACHY misst. Die Methansäule wird im Wel-

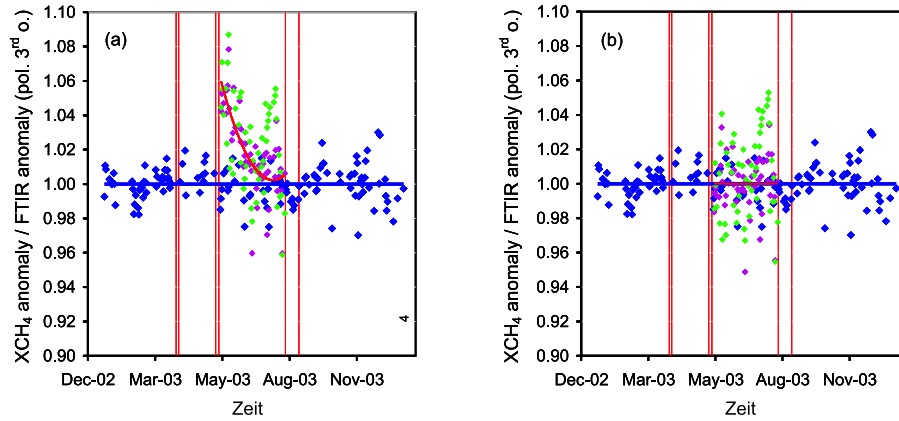


Abbildung 6.3: Links: Anomalien ohne Jahreszyklus (normiert mit Polynom aus FTIR-Daten). FTIR-Tagesmittel (dunkel blau); SCIAMACHY WMDF v.0.41 (25. Mai und 12. August 2003) gemittelt im Umkreis 2000 km (pink) und im Umkreis 1000 km (grün); Ein Polynom 3. Grades wurde an die SCIAMACHY-Daten (pink) angefitet (durchgezogene Linie). Rechts: wie links aber SCIAMACHY Daten normiert entsprechend dem Polynom.

lenlängenbereich 2265 – 2280 nm bestimmt. Das verwendete Aprioriprofil ist das Profil der US Standardatmosphäre und wird in allen Höhen gleichermaßen skaliert. Um eine Größe XCH₄ zu bestimmen, die relativ unabhängig von der Höhe der betrachteten Oberfläche, dem Druck am Boden und dem Winkel der schiefen Säule ist, wird die Methansäule mit einer anderen Säule normiert. Geeignet für eine Normierung ist die Säule des Moleküls O₂ col_{O_2} oder CO₂ col_{CO_2} . Die Säulen beider Moleküle sind proportional zur Säule trockener Luft.

Version 0.40:

$$XCH_4 \equiv \frac{col_{CH_4}}{col_{O_2}/VMR_{O_2}} \quad (6.1)$$

mit $VMR_{O_2} = 0.209$

Version 0.41:

$$XCH_4 \equiv \frac{col_{CH_4}}{col_{CO_2}/VMR_{CO_2}} \quad (6.2)$$

Mit der Annahme $XCH_{4,Sahara} = 1700$ ppb wird der Faktor VMR_{CO_2} festgelegt.

Dieser zweite Ansatz korrigiert einen systematischen Fehler, dessen Ursache vermutlich eine Eisschicht auf dem Detektor ist. Der Vorteil der Normierung mittels CO₂ gegenüber O₂ liegt darin, dass CO₂ in einem ähnlichen spektralen Bereich wie CH₄ bestimmt werden kann. Die spektrale Nähe bewirkt, dass sich Fehlerquellen durch Vernachlässigung von Streueffekten, Bodenalbedo und Brechungsindex in der Atmosphäre und vielleicht auch der Transmission einer Eisschicht in beiden Retrievals ähnlich auswirken und herauskürzen [Buchwitz et al., 2005b].

Die zwei Versionen 0.4 und 0.41 unterschieden sich hauptsächlich durch eine zeitabhängige Korrektur.

Der Detektor des Kanals 8 des SCIAMACHY Spektrometers kann vereisen. Auf Grund der Vereisung zeigt der Algorithmus WFMD Version 0.4 ein systematisches Abnehmen der Methankonzentration in manchen Perioden Abb. 6.2 (blau). Die Version 0.41 berücksichtigt die Verminderung der Intensität durch die Eisschicht und korrigiert die Methansäule in definierter Weise Abb. 6.2 (pink)[Buchwitz et al., 2005b].

6.1.3 Die CH₄-Gesamtsäule, retrieval am Standort Zugspitze

Die CH₄-Gesamtsäule wurde mit dem Programm SFIT retrieved. SFIT wurde von der NASA entwickelt und ist der Vorgänger des Programms SFIT2. In dem Programm wird ein Aprioriprofil iterativ skaliert, bis das Spektrum möglichst gut simuliert wird (Minimierung der kleinsten Quadrate). Das Aprioriprofil wurde von G.C. Toon (JPL/NASA) mittels eines FTIR-Gerätes an einem Ballon gemessen. Die spektralen Bereiche, die ausgewählt wurden, sind 1201.8 – 1202.65 cm⁻¹ und 2835.55 – 2835.85 cm⁻¹. Die verwendeten Liniendaten stammen aus der Liniendatenbank HITRAN2000 [Rothman et al., 2003b]. Die relative und absolute Genauigkeit, mit der die Gesamtsäule bestimmt ist, wird für eine Einzelmessung auf besser als 2.5% und 6.5% geschätzt [Zander et al., 1989]. Für die Tagesmittel, die durchschnittlich aus 12.3 Messungen bestehen, ergibt sich somit eine relative Genauigkeit, die im Mittel 0.7% beträgt. Für XCH₄ wird eine relative Genauigkeit von 0.4% geschätzt. Die Größe XCH₄, die mit der Luftsäule normierte Methangesamtsäule, wurde mit dem Druck- und Temperaturprofil aus der Radiosonde München berechnet. Zudem wird meistens die Anomalie betrachtet. Der Wert der retrieveden Größen CH₄ und XCH₄ ist direkt proportional zur Linienstärke. Die Ergebnisse der zwei spektralen Bereiche, in denen das FTIR-Retrieval durchgeführt wird, liefern leicht unterschiedliche Werte. Bei der Betrachtung der Anomalie von XCH₄ spielen aber auch diese keine Rolle mehr.

Insgesamt wurden 1640 Spektren von 133 Tagen ausgewertet und Tagesmittelwerte berechnet. Zu einem Tagesmittelwert tragen durchschnittlich 6.5 Spektren im Bereich um 1200 cm⁻¹ und 5.8 Spektren im Bereich um 2835 cm⁻¹ bei. Der resultierende Averaging Kernel für die Methan-Gesamtsäule wurde konsistent mit selbiger Wichtung berechnet.

Um den Jahresgang zu berücksichtigen, wurden an die FTIR-Daten ein Polynom 3. Grades gefittet und sowohl die SCIAMACHY- als auch die FTIR-Zugspitz-Daten wurden damit normiert Abb.6.2(rechts).

Der systematische Unterschied der mittleren Größen $\overline{\text{XCH}_4_{\text{SCIAMACHY}}} / \overline{\text{XCH}_4_{\text{FTIR}}}$ beträgt 1.008 ± 0.019 für Version 0.40 und 1.058 ± 0.008 für Version 0.41. Zusätzlich wurde untersucht, ob die Tag-zu-Tag-Schwankung, die durch die Dynamik verursacht ist, in dem SCIAMACHY-Retrieval richtig wiederzufinden ist. Zuletzt wird darauf eingegangen, ob es auch möglich ist, einen Jahresgang aus den Satellitendaten abzuleiten. In dem an der Zugspitze bestimmten XCH₄ ist ein sinusförmiger Jahresgang zu finden. Seine Amplitude hat die Größenordnung der Tag-zu-Tag-Schwankung (Abb. 6.2). Da die SCIAMACHY-Daten einen zeitabhängigen systematischen Fehler auf Grund von Vereisung des Detektors zeigen, ist es besonders interessant zu untersuchen, ob dieser so gut korrigiert wird, dass aus den Satellitendaten der richtige Jahresgang hervorgeht.

Die einzelnen Retrievals des Satelliten zeigen eine signifikante Streuung. Der Grund hier-

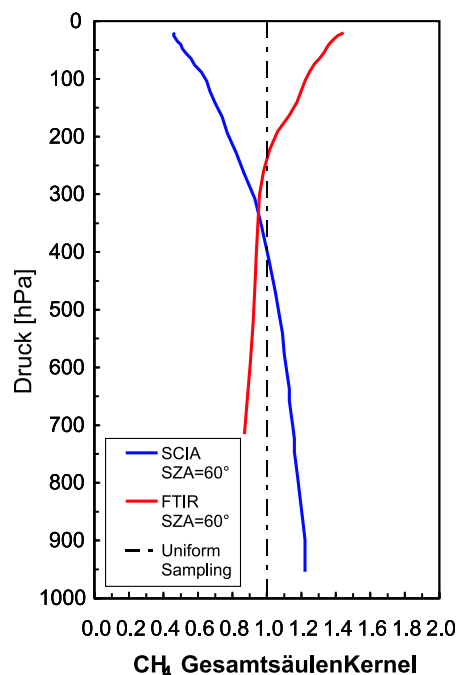


Abbildung 6.4: Gesamtsäulen Averaging Kernel für Sonnenzenitwinkel von 60°
 Rot: Zugspitze (FTIR); blau: SCIAMACHY-WFMD

für ist von Buchwitz und Burrows [2004] und Buchwitz et al. [2005a] beschrieben.

Inwieweit aus den Daten die wahre Variabilität der Methangesamtsäule bestimmt werden kann, wird untersucht. Um die Streuung zu minimieren, werden viele Messungen gemittelt. Zum Mittel tragen alle Pixel, die in einem definierten Radius um die Zugspitze liegen, bei. Der Auswahlradius wird zuerst auf 1000 km und dann auf 2000 km vergrößert. Die Atmosphäre, die das Gerät auf der Zugspitze misst, ist ausserhalb der Grenzschicht und ist unabhängig von lokalen Effekten. Durch das Bilden eines Mittelwerts wird der Einfluss von lokalen Quellen und Senken, die in einigen Pixeln der Satellitenmessung enthalten sind, verkleinert, so dass nach einer Mittelung die Ergebnisse besser vergleichbar werden. Ein Pixel entspricht einem Satelliten-Retrieval und repräsentiert den mittleren XCH₄-Wert einer Oberfläche von 30×120 km² [Buchwitz et al., 2005b].

Bei der Fernerkundung muss für einen Vergleich von Daten verschiedener Messsysteme die höhenabhängige Sensitivität berücksichtigt werden. Abbildung 6.4 zeigt die Averaging Kernels beider Geräte. Im Falle, dass der Smoothingfehler deutlich geringer ist als die natürliche Variabilität, können beide Größen direkt verglichen werden [Rodgers und Connor, 2003]. Um den Smoothingfehler abzuschätzen ist eine Kovarianzmatrix S_a , die die Variabilität von Methan beschreibt, nötig. Diese S_a -Matrix beinhaltet sowohl Korrelationen als auch die Information über die Variabilität in den einzelnen Schichten. Deren Variabilitäten wurden entsprechend dem Ergebnis des stratosphärischen Chemie-Transport-Modells KASIMA initialisiert [Schneider et al., 2004]. Für die Ausserdiagonalelemente wurde eine Korrelationslänge von 2.5 km angenommen. Die geringe Korrelationslänge entspricht einer konserva-

tiven Abschätzung. Um Konsistenz zwischen der Abschätzung der Kovarianzmatrix und der tatsächlichen FTIR-Messung zu erhalten, wurden die Variabilitäten in allen Höhen so skaliert, dass der Averaging Kernel zusammen mit der angenommenen Klimatologie die Varianz der tatsächlichen FTIR-Messungen erklärt.

$$\sigma^2(col_{FTIR}) = \vec{a}_{tot}^T \lambda S_a \vec{a}_{tot} = \vec{a}_{tot}^T \tilde{S}_a \vec{a}_{tot} \quad (6.3)$$

Mit der angepassten \tilde{S}_a ergibt sich somit für beide Geräte mit den Averaging Kernels \vec{a}_{FTIR} und \vec{a}_{WFMD} ein Smoothingfehler :

$$\epsilon_{smooth}^{FTIR} = \frac{\sqrt{(\vec{a}_{FTIR} - \vec{a}_{ideal})^T \tilde{S}_a (\vec{a}_{FTIR} - \vec{a}_{ideal})}}{col_{FTIR}} = 0.1\% \quad (6.4)$$

$$\epsilon_{smooth}^{WFMD} = \frac{\sqrt{(\vec{a}_{FTIR} - \vec{a}_{ideal})^T \tilde{S}_a (\vec{a}_{WFMD} - \vec{a}_{ideal})}}{col_{WFMD}} = 0.14\% \quad (6.5)$$

Die Smoothingfehler von 0.1% und 0.14% sind trotz konservativer Abschätzung deutlich kleiner als die Variabilität von ca. 1.0%. Diese ist bedingt durch die stratosphärische Dynamik. Der Einfluss des Kernels wird deshalb im Folgenden vernachlässigt.

	\bar{n}_i	$\bar{\sigma}_i$	$\overline{(\sigma_i/n_i)}$	σ	σ (mit empirischer Korrektur)
Zugspitze FTIR	12.3	1.3	0.4%	1.0%	-
SCIA 2000	249	5.2%	0.3%	2.4%	1.6%
SCIA 1000	85	5.4%	0.6%	2.7%	2.4%

Tabelle 6.1: Statistische Größen zum Beschreiben der Streuung der XCH₄ Werte, abgeleitet mittels FTIR Zugspitze und SCIAMACY WFMD Version 0.41. σ_i beschreibt die Standardabweichung an einem Tag, n_i die Anzahl von Einzelmessungen, σ beschreibt die mit dem Jahresgang korrigierte Standardabweichung, ein Maß für die Tag-zu-Tag-Schwankung. „SCIA 1000“ und „SCIA 2000“ bezeichnen beide die Ergebnisse der SCIAMACHY WFMD Version 0.41 XCH₄ Retrieval, unter Berücksichtigung aller Pixel innerhalb von 2000 km und von 1000 km.

6.1.4 Die Ergebnisse der Validierung

In der Tabelle 6.1 sind als Ergebnisse statistische Fehler zusammengestellt. Zuerst wird auf die systematischen Abweichungen der Größe XCH₄ eingegangen. Die Ergebnisse des Algorithmus WFMD Version 0.4 beinhalten einen empirischen Skalierfaktor von 0.85 für die O₂ Säule, der validiert werden muss. Die CO₂-Säule wird nicht empirisch skaliert. Abbildung 6.2 zeigt eine im Mittel gute Übereinstimmung des jeweiligen XCH₄ Werts beider Geräte. Hierbei wurde für den mit der Zugspitze vergleichbaren Tagesmittelwert von XCH₄ alle

Messungen von SCIAMACHY innerhalb eines Radius von 2000 km gemittelt. Pixel, die als wolkenbeeinflusst klassifiziert sind, wurden nicht berücksichtigt. Ähnlich wie bei der Vorgehensweise bei der Validierung der CO-Gesamtsäule [Sussmann und Buchwitz, 2005] ist es notwendig, mehrere Pixel zu mitteln, um den statistischen Fehler des Satelliten in XCH₄ soweit zu verringern, bis er annähernd dem der FTIR-Messung entspricht. Tabelle 6.1 zeigt diese statistischen Fehler. Ein geeignetes Maß hierfür ist der mittlere Standardfehler des Tagesmittelwertes $\overline{(\sigma/n)}$.

Um zu validieren, ob beide Geräte die selbe Variabilität der Atmosphäre messen, können alle Messungen, nicht nur koinzidente Messungen, betrachtet werden. Hierzu wurde die Standardabweichung der mit dem Jahresgang korrigierten XCH₄-Werte (Abb. 6.2, rechts) berechnet. Der in der FTIR-Messung gefundene Wert von 1% gibt die durch die Dynamik bedingte Tag-zu-Tag-Schwankung wieder und der Wert ist deutlich größer als der statistische Fehler von 0.4 %. Das Ergebnis der XCH₄ Variabilität aus der SCIAMACHY Messung (Selektionsradius 2000 km) ist 2.4 %; es kann allerdings durch eine empirische Korrektur auf 1.6 % reduziert werden. Die empirische Korrektur wurde durch das Anfitten eines Polynoms an die systematische Abweichung in Abbildung 6.3 (links) bestimmt. Die korrigierten Werte, sind in derselben Abbildung (rechts) zu sehen. Damit wird gezeigt, dass die erste zeitabhängige Korrektur noch verbessert werden kann. Prinzipiell ist nicht die relative Genauigkeit sondern immer noch ein systematischer Fehler limitierend.

Mit Hilfe der FTIR-Messungen auf der Zugspitze konnten die SCIAMACHY WFMD v.0.41 Retrievals für XCH₄ verbessert und die Messfehler validiert werden. Dabei zeigte sich, dass der Jahresgang der Methansäule zwar mit FTIR, aber auf Grund eines noch bestehenden systematischen Fehlers, nicht mit SCIAMACHY WFMD bestimmt werden kann.

6.2 Die Bestimmung von stratosphärischem und troposphärischem NO₂

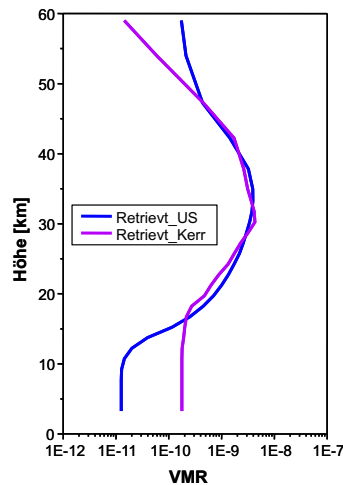


Abbildung 6.5: Zwei verschiedene NO₂-Profile sind die Ergebnisse eines Skalieretrievs. Es wurde jeweils das gleiche Spektrum betrachtet, aber mit unterschiedlichen Aprioriprofilen retreivt. Das Aprioriprofil von Kerr et al. [Kerr et al., 1982](pink) hat größere Werte in der Troposphäre als das der US Standardatmosphäre.

Die NO₂-Gesamtsäule kann mittels bodengestützter Solarabsorptionspektrometrie im infraroten Wellenlängenbereich bestimmt werden. Der Satellit ENVISAT liefert räumliche Karten von NO₂-Gesamtsäulen. Das Ergebnis des Instruments SCIAMACHY soll mittels der Gesamtsäule aus der FTIR-Messung validiert werden. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der beiden Messsysteme machten eine Validierung schwierig. Durch Kombination der Ergebnisse kann die unterschiedliche Empfindlichkeit genutzt werden, um stratosphärische und troposphärische Teilsäulen zu trennen. Sowohl für den Zweck der Validierung als auch für eine synergetische Kombination muss sichergestellt werden, dass beide Messungen den gleichen Zustand der Atmosphäre messen. Hierbei ist der Ort durch den Standort Zugspitze und der Zeitpunkt durch den Überflug des Satelliten (täglich ca. 10 Uhr) vorgegeben.

Die räumliche Varianz der NO₂-Konzentrationsverteilung bestimmt, welche Pixeln berücksichtigt werden dürfen. Ein Pixel entspricht einer Gesamtsäule, die aus dem Spektrum des an einer Grundfläche von $30 \times 30 \text{ km}^2$ reflektierten Lichts der Sonne bestimmt wurde (NADIR Geometrie). Der Vorteil einer Mittelung von mehreren Pixeln ist ein geringerer statistischer Fehler. Gerade bei NO₂ gibt es jedoch lokale Luftverschmutzungen, die anderen Zuständen der Atmosphäre entsprechen. Solche Pixel dürfen nicht zu der SCIAMACHY Vergleichssäule beitragen.

Ein zweites Problem ergibt sich aus der zeitlichen Veränderung der Gaskonzentration von NO₂. Diese hat einen ausgeprägten Tagesgang. Eine Koinzidenz zwischen FTIR-Messung und Satellit ist nicht mehr gegeben, wenn beide Messungen nicht innerhalb kürzester Zeit

(unter einer Stunde) stattfanden. Auch für die FTIR-Messung wird der statistische Fehler durch die Mittelung verschiedener Einzelmessungen verringert.

Für beide Probleme wird ein Lösungsansatz vorgeschlagen. Ein mehrstufiges Selektionsschema zum Identifizieren von Pixel, die lokale NO₂-Verseuchung repräsentieren, wurde entwickelt, um innerhalb eines Radius von 200 km alle als unverseucht identifizierten Pixel mitteln zu können. Daher besitzt die tägliche NO₂-Messung des Satelliten einen geringeren statistischen Fehler. Um nicht nur die Messungen, die zeitgleich mit dem Satellitenüberflug stattfanden, sondern alle FTIR-Messungen eines Tages nutzen und so den statistischen Fehler minimieren zu können, wurde das Konzept der virtuellen Koinzidenz entwickelt.

6.2.1 Die Bedeutung von NO₂ in der Atmosphäre

NO₂ spielt eine wichtige Rolle für den Ozonkreislauf [Crutzen, 1979]. NO₂ produziert O₃ in der Troposphäre (photochemischer Smog) und zerstört katalytisch O₃ in der Stratosphäre. Die Stärken und Jahressgänge der Quellen und Senken von NO₂ sind noch nicht ausreichend bekannt [ICCP01].

Der direkte Beitrag von NO₂ zu einem Strahlungsungleichgewicht wurde lange unterschätzt. NO₂ kann einen Beitrag zur Klimaerwärmung erreichen, der an manchen Tagen dem von CO₂ ähnelt [Solomon et al., 1999]. Leue et al. [2001] zeigen, dass eine NO₂-Verschmutzung in großer räumlicher Ausdehnung und längerer Dauer bestehen kann und Stohl et al. [2003] stellen fest, dass NO₂ auch über größere Strecken transportiert wird. Messungen der troposphärischen NO₂-Konzentration werden von Satelliten flächendeckend durchgeführt. Die Instrumente GOME, SCIAMACHY und OMI [Borell et al.], [OMI Bericht] haben sich dies unter anderem zum Ziel gesetzt.

Um aus der Gesamtsäule den troposphärischen Anteil zu extrahieren, nehmen Richter und Burrows [2002] Satellitenmessungen über dem Meer als Referenz. Über dem Meer kann die troposphärische Teilsäule vernachlässigt werden; die Gesamtsäule entspricht der stratosphärischen Teilsäule. Die Messungen über dem Meer sind nur solange eine gute Referenz für den stratosphärischen Anteil NO₂, solange dessen Verteilung in der Stratosphäre nicht zu stark variiert. Die Dynamik der Stratosphäre begrenzt die Gültigkeit der Referenzsäule räumlich und zeitlich. Aber auch Vergleiche von Ergebnissen aus Chemie-Transport-Modellen und Satelliten-Retrievals zeigen teilweise Unterschiede von 300% [Lauer et al., 2002], die noch teilweise unverstanden sind. Das NO₂-Satelliten-Retrieval benötigt zudem empirische Korrekturfaktoren, die validiert werden müssen. Zum anderen ist eine Weiterentwicklung der Informationsgewinnung aus der Synergie von Satellit und bodengestützten Messungen sinnvoll, um unabhängige Information von den unterschiedlichen Schichten (Stratosphäre und Troposphäre) zu erhalten. Beide Themen sind Gegenstand dieses Kapitels und in [Sussmann et al., 2005b] zu finden.

6.2.2 Das NO₂-Säulen-Retrieval an der Zugspitze

Die NO₂-FTIR-Retrievalstrategie

Der spektrale Bereich, der im FTIR Retrieval verwendet wird, ist $2914.51 - 2914.86 \text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionsline, die aus der Überlagerung vieler Linien besteht, die nicht mehr aufgelöst werden können, wurde von Camy-Peyret et al. [1983] vorgeschlagen. Um ein Gesamtsäulen-Retrieval zu erhalten, wurde eine sehr starke L₁-Tikhonov-Regularisierung ($\alpha = \infty$) gewählt. Es wird nur ein Skalierfaktor bestimmt (DOF=1).

Das Aprioriprofil, das skaliert wird, ist das der US Standardatmosphäre. Die VMR-Werte der Troposphäre wurden bis in eine Höhe von 10 km auf Null gesetzt. Dieses Aprioriprofil wurde für die Satelliten-Retrievals verwendet und deshalb auch für die vergleichbare FTIR-Auswertung. Effekt und Grund für die Manipulation des Aprioriprofils ist aus Abbildung 6.5 und der Berücksichtigung des Averaging Kernels Abb.6.13 ersichtlich. Es werden die Profile, die aus dem selben Spektrum mittels Skalierung verschiedener Aprioriprofile ([Kerr et al., 1982] und US Standard) retrieved wurden, gezeigt.

Die Ergebnisse zeigen ein ähnliches Profil in der Stratosphäre. Die Gesamtsäule unterscheidet sich durch den troposphärischen Anteil. Die Absorptionslinien, die angefittet werden, beinhalten nur Informationen über die Stratosphäre.

Eine Information über die troposphärische Teilsäule ist nicht in den Absorptionslinien zu finden und wird nur durch die Modellannahme (Skalierung des Profils) und die Information über die NO₂-Säule der Stratosphäre geschätzt. Es lässt sich nicht von der stratosphärischen Teilsäule auf die troposphärische Teilsäule schließen. Ein Mitschleifen des troposphärischen Anteils bewirkt eine Überschätzung der Gesamtsäule. Diese ist sichtbar im Averaging Kernel, der in so einem Fall in der Stratosphäre deutlich größer als eins ist. Das manipulierte Aprioriprofil bewirkt, dass ausschließlich die stratosphärische Säule skaliert wird. Um dem entgegen zu wirken, versucht die Strategie hier, statt eine Gesamtsäule die stratosphärische Teilsäule möglichst gut zu bestimmen.

Eine Fehlerquelle für die Bestimmung der NO₂-Säule sind die Liniendaten. Die verschiedenen Datensätze Hitran2000, Hitran2000 mit Updates von 2001 und Hitran2004 wurden verglichen. Alle Liniendaten liefern ähnliche Ergebnisse in der mittleren NO₂-Säule. Der Unterschied liegt deutlich unter 5 %.

Die Zeitserie der FTIR-NO₂-Säule

Abbildung 6.6 zeigt einzelne FTIR-Säulenmessungen. Der Jahresgang ist eine direkte Folge der mittleren Photolyserate und somit der Länge der Tage. Dies ist nur deshalb der Fall, weil die bodengestützte FTIR-Messung nur in der Stratosphäre sensitiv ist. Die Streuung der Gesamtsäulen ist durch den NO₂-Tagesgang bedingt [Flaud et al., 1983], [Flaud et al., 1988]. Die Konsequenzen für eine Satellitenvalidierung werden von Lambert et al. [Lambert et al., 1999], [Lambert et al., 2004] diskutiert. Mittels des vollen Datensatzes aus der FTIR-Auswertung wurde dieser Tagesgang für den Standort Zugspitze 47°N untersucht. Mit Studien photochemischer Modelle wird begründet, dass in der Stratosphäre die Zunahme von NO₂ während eines Tages von der Jahreszeit abhängt, genau wie auch die Bildung von

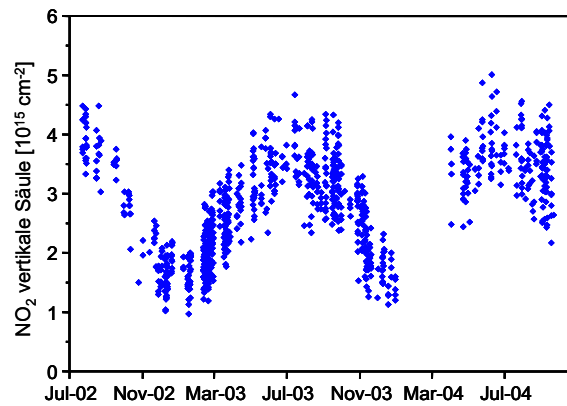


Abbildung 6.6: Die vertikale NO₂-Säule über der Zugspitze gibt sehr gut die stratosphärische Teilsäule wieder. Der Jahresgang ist durch die variierende Tageslänge festgelegt. Die Breite, Streuung an den einzelnen Tagen, ist durch den Tagesgang von NO₂ bedingt.

N₂O₅ von der Jahreszeit abhängt [Flaud et al., 1983]. Unsere Ergebnisse lassen erkennen, dass die tageszeitliche Wachstumsrate keinen ausgeprägten Jahresgang hat.

Abbildung 6.7 zeigt den gleichen Datensatz wie Abbildung 6.6, aber nur als Funktion der Tageszeit. Verschiedene Monate unterscheiden sich farblich. In jeden Datensatz eines Monats wurde eine Gerade angefitet. Die so erhaltenen Steigungen der verschiedenen Monate zeigen keine signifikante jahreszeitliche Veränderung (Abb.6.7). Die resultierende mittlere Steigung entspricht einer Zunahme von $1.02 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}/\text{h}$.

6.2.3 Das Konzept der virtuellen Koinzidenz

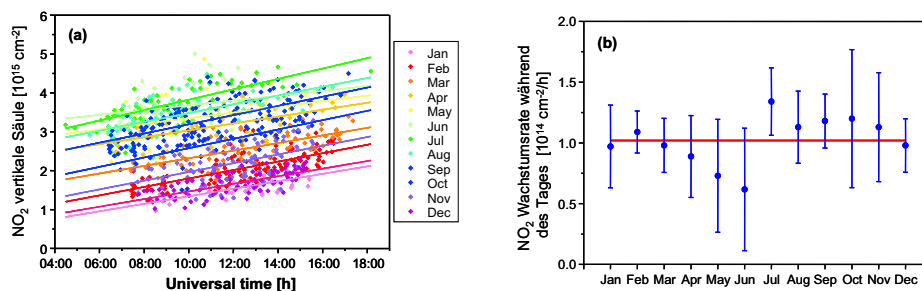


Abbildung 6.7: Der Tagesgang des stratosphärischen NO₂ hat keine signifikante Abhängigkeit von der Jahreszeit. Links: vertikale Säule über der Zugspitze in Abhängigkeit der Tageszeit. Jeweils für unterschiedliche Monate. In den Datensatz eines Monats (gleiche Farbe) wurde jeweils eine Gerade angefitet. Rechts: die resultierende Steigung der Geraden (links) und ihr Fehler

Weil die FTIR-Messungen über den Tag verteilt sind, der Satellitenüberflug aber immer um ca. 10 Uhr stattfand, gibt es keine wirkliche Koinzidenz. Um trotzdem die Satellitendaten

validieren zu können, wird aus den FTIR-Messungen auf die Säule zum Überflugzeitpunkt zurückgerechnet.

Das Ergebnis der Untersuchung des Tagesgangs bildet hierfür die Grundlage. Für jeden Tag wird eine Gerade mit der konstanten Steigung $1.02 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}/\text{h}$ an die einzelnen Messungen eines Tages angefitet. Die Säule der „virtuellen Koinzidenz“ kann somit abgelesen werden Abb.6.8.

Dieses neue Konzept wird in einem zweiten Schritt erweitert, um auch virtuelle Koinzidenzen im Fall von fehlenden FTIR Messungen zu erhalten.

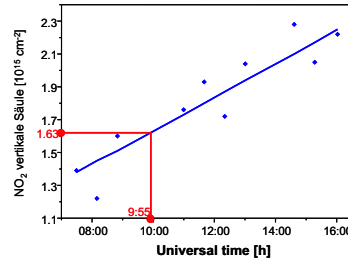


Abbildung 6.8: Das Konzept der „virtuellen Koinzidenz“: Da der Tagesgang von NO_2 wohl definiert ist und in Abbildung 6.7 bestimmt wurde ($1\text{E}+14 \text{ cm}^{-2}/\text{h}$), kann jede über den Tag verteilte FTIR Messung zur Validierung beitragen.

An die Daten in Abb.6.8 wird eine Funktion gefittet. Die empirisch gesuchte Funktion soll geeignet sein, um an beide Messreihen FTIR und SCIAMACHY Abb. 6.11 angefitet zu werden. Die Funktion $f(x)$

$$f = b - a + 2a \cdot \left\{ \left[\sin \left(\pi \frac{x - x_0}{365 \cdot (1 + c \cdot \exp(-(\frac{x - x_p}{\sigma})^2))} + \frac{\pi}{4} \right) \right]^2 \right\}^\gamma \quad (6.6)$$

wurde ausgewählt. b beschreibt einen konstanten Anteil, a die Amplitude ($\frac{\text{Maximum} - \text{Minimum}}{2}$) eines Jahresgangs, x_0 die Phase (an diesem Tag nimmt die Säule den Wert b an). Der Parameter γ hat die Aufgabe, die Form des Minimums und des Maximums unterschiedlich runder oder spitzer zu gestalten. Motivation hierfür ist eine eventuell nichtlineare Beziehung zwischen Tageslänge und Sonnenzenitwinkel auf der einen Seite und Bildung und Abbau von NO_2 auf der anderen. Der Term $(1 + c \cdot \exp(-(\frac{x - x_p}{\sigma})^2))$ stellt eine Störung in der Phase dar, die zum Zeitpunkt x_p mit der Stärke c auftritt und mit der Dauer σ anklingt und abfällt. Die wesentlichen Eigenschaften der Funktion kommen in den folgenden 3 Fällen zur Geltung.

1. Fall: $c = 0, \gamma = 1$ Abb.6.9

$$f = b + a \sin(2\pi \frac{(x - x_0)}{365})$$

2. Fall: $c = 0, \gamma < 0$

$$f = b - a + 2a \left\{ \left[\sin(\pi \frac{(x - x_0)}{365} + \frac{\pi}{4}) \right]^2 \right\}^\gamma$$

3. Fall: $c \neq 0, \gamma = 1$

$$f = b + a \sin\left(2\pi \frac{(x - x_0)}{365 \cdot (1 + c \cdot \exp(-(\frac{x - x_p}{\sigma})^2))}\right)$$

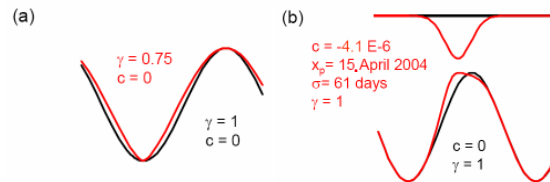


Abbildung 6.9: Eine parameterisierte Kurve zum Glätten und Interpolieren der Zeitserien FTIR-Zugspitze und SCIAMACHY. Einfache physikalische Überlegungen erleichtern die Suche nach einer geeigneten Kurve.

Obwohl die Fitparameter teilweise physikalisch motiviert sind, ist für die virtuelle Koinzidenz nur wichtig, dass die Funktion eine geeignete Glättung der Messwerte darstellt.

6.2.4 Die Bestimmung der NO₂-Säule mit SCIAMACHY

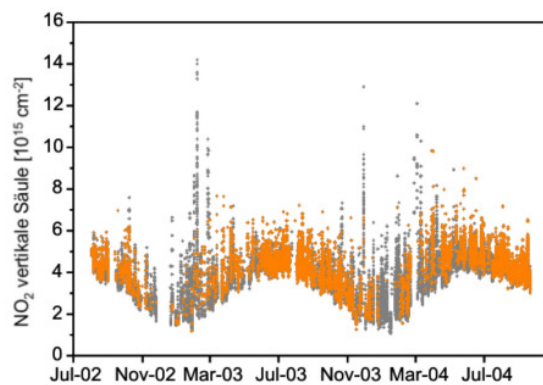


Abbildung 6.10: Die NO₂-Säule gemessen/retrievt von SCIAMACHY und dem Algorithmus UB1.5 für alle Pixel 200 km um die Zugspitze. Für die Analyse verwendete der Algorithmus ein Aprioriprofil ohne NO₂-Konzentration in der Troposphäre (<10 km) und eine einheitlichen Albedo von 5%. Orange: mit Wolkenkontrolle.

Der Orbit des Satelliten ENVISAT erlaubt innerhalb von 6 Tagen eine komplette Weltkarte von Spektren aufzunehmen. Die Spektren werden von dem Instrument SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography) aufgenommen. Das Spektrometer ist ein 8-Kanal-Gitterspektrometer und kann in dem spektralen Bereich

von 220 nm bis 2400 nm mit drei verschiedenen Geometrien (NADIR, Limb und Occultation) messen. Die Auflösung beträgt 0.2-1.5 nm. Für die Bestimmung der NO_2 -Säule wurden Spektren im Wellenlängenbereich 420 – 450 nm ausgewertet. Die berücksichtigten Messungen überdecken den Zeitraum zwischen Sommer 2002 und Sommer 2004. Für die Be-

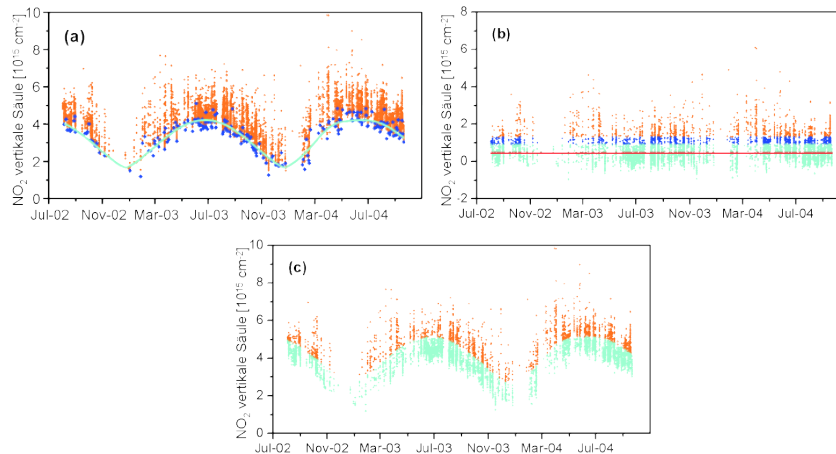


Abbildung 6.11: Selektion aller für die freie Troposphäre repräsentativen SCIAMACHY Gesamtsäulen. a: Bestimmung des Jahresgangs von NO_2 durch Anfiten einer Kurve an die Minima eines Tages (200 km Umkreis um die Zugspitze). b: Daten ohne Jahresgang (neue Einfärbung): Die Streuung beinhaltet den Einfluss lokaler NO_2 -Überhöhung und ein Rauschen in der Messung. Pixel, die vermutlich eine unverschmutzte Atmosphäre beschreiben sind blau. Die hellblauen Punkte werden bei einem Vergleich der SCIAMACHY Messung mit FTIR Zugspitze betrachtet. c: NO_2 -Säule von SCIAMACHY: ursprünglicher Datensatz (orange und hellblau) und gefilterter Datensatz (nur hellblau)

stimmung der NO_2 -Säule wurde der UB1.5 Retrievalalgorithmus an der Universität Bremen entwickelt [Richter et al., 2004]. Der spektrale Bereich zur Analyse von NO_2 ist 425-450nm. Es wurden nur Messungen, die keinen Wolkeneinfluss beinhalten, berücksichtigt (Abb.6.10). Der Algorithmus benutzt empirische Korrekturen aus früheren Validierungsstudien. Zu der aus der solaren Absorption rekonstruierten schiefen Säule wird ein konstanter Beitrag von $1.0E15 \text{ cm}^{-2}$ addiert, was je nach Sonnenzenitwinkel einer Korrektur der vertikalen Säule um $0.05 - 0.5E15 \text{ cm}^{-2}$ entspricht. Um aus der schiefen Säule auf die vertikale Säule zu schließen, wird ein Airmassfaktor (AMF) eingeführt. Dieser Faktor beinhaltet auch mehrfache Streuung und Albedo. (Bei der bodengestützten direkten solaren Absorptionsspektrometrie im infraroten Wellenzahlenbereich hängt der Airmassfaktor nur von der Luftdichte ab und ermöglicht, von der Konzentration in einer Schicht auf die optische Dichte der Schicht und gleichzeitig auf die Teilsäule (entsprechend einer Schicht) zu schließen.)

Das Aprioriprofil, das für die FTIR-Auswertung benutzt wird, hat Einfluss auf das Ergebnis des Retrievals. Dies gilt auch für das Satellitenretrieval. Hierbei besteht das Aprioriprofil

nicht nur aus einer Gaskonzentrationsverteilung, sondern auch aus der Annahme der Air-massfaktoren. Richter et al. [2004] haben eine Retrievalstrategie gewählt, die effektiv nur eine stratosphärische Säule anpasst. Dadurch kann eine Änderung in der stratosphärischen Teilsäule sehr gut bestimmt werden. Trotzdem bleibt das Retrieval bezüglich einer Störung der NO₂-Konzentration in der Troposphäre sensitiv (Abb.6.13). Der Datensatz der SCIAMACHY Messungen im Umkreis von 200 km um die Zugspitze liefert Werte, die eine deutliche Überhöhung der NO₂-Gesamtsäule zeigen Abb.6.10. Die Werte des täglichen Minimums zeigen den für NO₂ erwarteten Jahresgang.

Die Gesamtsäule, die mit der am Standort Zugspitze vergleichbar sein soll, darf keinen Einfluss von lokaler NO₂-Überhöhung enthalten.

Die Minima eines Tages sind sicher ohne Einfluss lokaler NO₂-Verseuchung [Richter et al., 2004]. Daher wird in einem ersten Schritt eine Funktion an diese Minima angefitet Abb. 6.11a. Die angepasste Funktion wird von den Daten subtrahiert und es ergibt sich Abbildung 6.11 b (dabei bekam die Einfärbung eine neue Bedeutung). Alle Daten, die sich oberhalb einer Grenze von 2 mal der mittleren Gesamtsäule (rote Gerade) befinden, werden als verschmutzt identifiziert, übrig bleiben die blauen Punkte. In einem 2. Iterationsschritt bleiben von den blauen nur noch die hellblauen Punkte übrig. Nachdem in einem dritten Schritt wieder die angefitete Funktion zu den Daten addiert wird, bilden diese den Datensatz der unverschmutzten NO₂-Gesamtsäule. Aus diesem Datensatz werden die Tagesmittelwerte berechnet, die den Datensatz NO₂ SCIAMACHY bilden und in Abbildung 6.12 als orange Punkte dargestellt sind.

Die relative Genauigkeit ε_i der gemittelten Säulenmessungen eines Tages i ergibt sich aus der Varianz σ^2 und der Anzahl der n_i Einzelmessungen.

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{\sqrt{n_i}} \quad (6.7)$$

Die relative Genauigkeit der Einzelmessung ist durch die mittlere Standardabweichung $\bar{\sigma}$ bestimmt worden. Diese beträgt für den Satz der selektierten Pixel $\bar{\sigma} = 7.6\%$. Die relative Genauigkeit, die über dem Pazifik bestimmt wurde, liegt zwischen 5 – 10% [Richter et al., 2004]. Dies zeigt, dass die Varianz in den selektierten Pixeln eines Tages durch den Messfehler und nicht durch lokale NO₂-Verseuchung gegeben ist.

6.2.5 Die Validierung der NO₂-Säule

Abbildung 6.12 zeigt die vergleichbaren Datensätze von Tagesmittel der NO₂-Gesamtsäule für SCIAMACHY (orange) und FTIR (blau). Diese Datensätze ermöglichen eine Validierung. Die Tag-zu-Tag-Schwankung des FTIR-Datensatzes beträgt 9.2%, die von SCIAMACHY beträgt 7.2%. Dies deutet an, dass die Selektion unverschmutzter Pixel und das Konzept der virtuellen Koinzidenz korrekt funktionieren. Der Unterschied in der Variabilität kann durch die unterschiedlichen Kernels Abb. 6.13 begründet werden. Ein direkter Vergleich von zwei Messungen ist nur sinnvoll, wenn beide Geräte den selben oder sehr ähnlichen Averaging Kernel besitzen [Rodgers und Connor, 2003]. Da die wahre Variabilität der NO₂-Konzentration nicht bekannt ist, ist eine Validierung nach dem Vorschlag Rodgers und Connor [2003] nicht möglich. Wir diskutieren daher die zwei Grenzfälle:

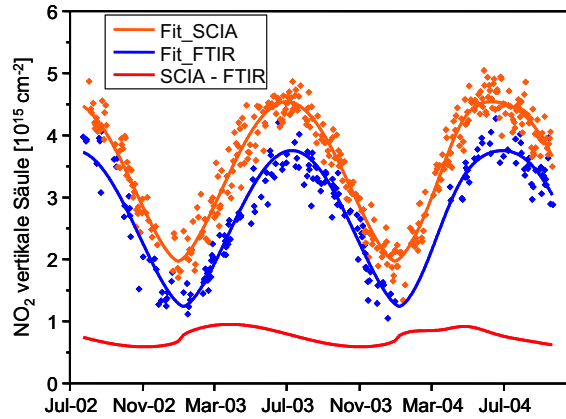


Abbildung 6.12: Die vergleichbaren Datensätze FTIR Zugspitze und SCIAMACHY. Blau: FTIR Zugspitze: Die tägliche virtuelle Koinzidenzmessung. Orange: SCIAMACHY Messung: 200 km um die Zugspitze (ohne lokale NO_2 -Verseuchung). An beide Datensätze wurde eine Funktion angefitet. Rot: Die Differenz der angefiteten Kurven (SCIAMACHY minus FTIR) hat einen eigenen Jahresgang.

1. Beide Messsysteme haben gleiche Sensitivität (Averaging Kernel)
2. Beide Messsysteme haben keinen systematischen Fehler aber unterschiedliche höhenabhängige Sensitivität

In Fall 1 ist ein systematischer Unterschied alleine auf einen systematischen Fehler zurückzuführen. Dieser ist im Mittel durch $(col_{SCIA} - col_{FTIR}) = 0.74E + 15 \text{ cm}^{-2}$ gegeben. Hingegen im Fall 2 ist der Unterschied $(col_{SCIA} - col_{FTIR})$ ausschließlich auf die Averaging Kernels zurückzuführen.

$$(col_{SCIA} - col_{FTIR}) = \vec{a}_{SCIA}^T \vec{x}_{true} - \vec{a}_{FTIR}^T \vec{x}_{true} + \epsilon_{SCIA} - \epsilon_{FTIR} \quad (6.8)$$

Diese Gleichung motiviert zum folgenden Kapitel.

6.2.6 Das kombinierte Retrieval

Abbildung 6.13 zeigt die Gesamtsäulen-Averaging Kernels für Zugspitze und SCIAMACHY jeweils für verschiedene Sonnenzenitwinkel. Diese offenbaren, dass beide Geräte die troposphärische Teilsäule deutlich unterschätzen. Für das Messsystem Zugspitze ist die Unterschätzung der troposphärischen Teilsäule stärker ausgeprägt. Die Abhängigkeit des FTIR-Averaging Kernels vom Sonnenzenitwinkel ist vernachlässigbar klein, die für SCIAMACHY muss berücksichtigt werden.

Die Auswirkung der Charakteristiken der Messsysteme wird oft durch den Smoothingfehler beschrieben. Um diesen berechnen zu können, müsste eine Klimatologie in Form einer Kovarianzmatrix für die Gaskonzentrationsverteilung von NO_2 gegeben sein. Diese ist nicht vorhanden. Die Auswirkung der unterschiedlichen Sensitivität wird an Fallstudien untersucht.

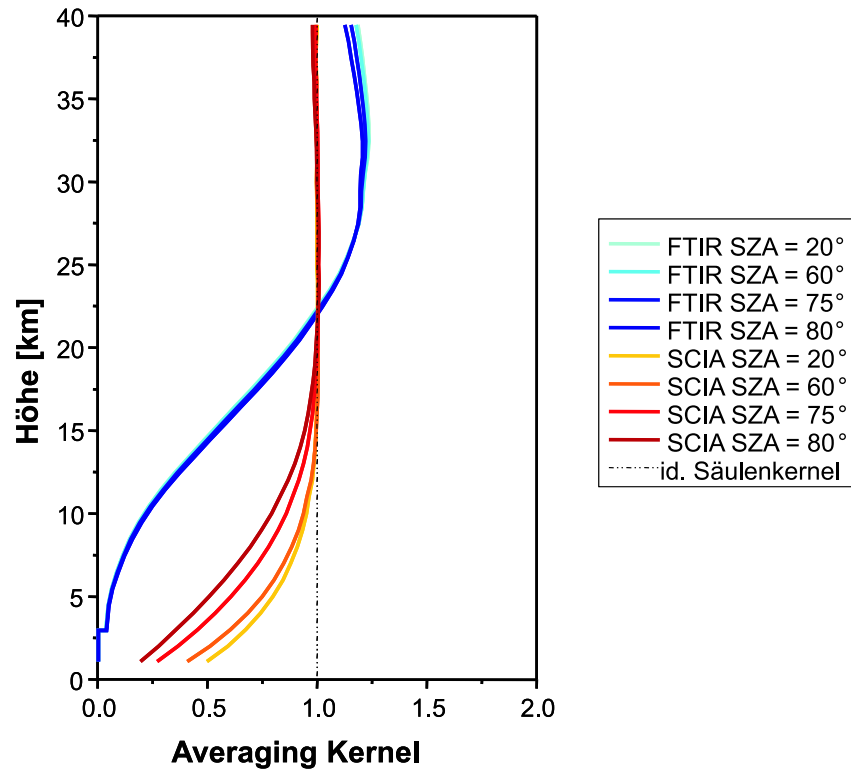


Abbildung 6.13: Averaging Kernel für verschiedene Zenitwinkel (20°, 60°, 75°, 80°). Blau und grün: FTIR Zugspitze, rot bis gelb: SCIAMACHY UB1.5. Beide Retrievals benutzen das gleiche Aprioriprofil. Die Abhängigkeit des Averaging Kernels vom Zenitwinkel kann für die FTIR-Messung vernachlässigt werden.

Szenario	Zugspitze FTIR 2.964 km ü.NN			FTIR 1.077 km ü.NN	SCIAMACHY 1.077 km ü.NN		
	1	2	3	3	1	2	3
\vec{x}_{true}	\vec{x}_{US}	$\vec{x}_{US/2}$	\vec{x}_{poll}	\vec{x}_{poll}	\vec{x}_{US}	$\vec{x}_{US/2}$	\vec{x}_{poll}
$\frac{col_{true}^{trop}}{col_{true}^{tot}}$	0.053	0.053	0.955	0.955	0.053	0.053	0.955
$\frac{col_{ret}^{tot}}{col_{true}^{tot}}$	0.95	0.949	0.058	0.0078	0.984	0.984	0.57
$\frac{col_{ret}^{tot}}{col_{true}^{strat}}$	1.003	1.002	1.239	1.656	1.039	1.039	12.54

Tabelle 6.2: Theoretische Fallstudien zur Charakterisierung der Reaktion der einzelnen Messsysteme (SZA=90°) auf verschiedene Zustände der Atmosphäre.

Die verschiedenen Fälle, die als möglicher Zustand \vec{x}_{true} der Atmosphäre angenommen werden, sind in Abb. 6.14 $\vec{x}_{true} = \vec{x}_{US}$ (blau), $\vec{x}_{true} = \vec{x}_{US}/2$ (rot) und $\vec{x}_{true} = \vec{x}_{poll}$ (pink) darge-

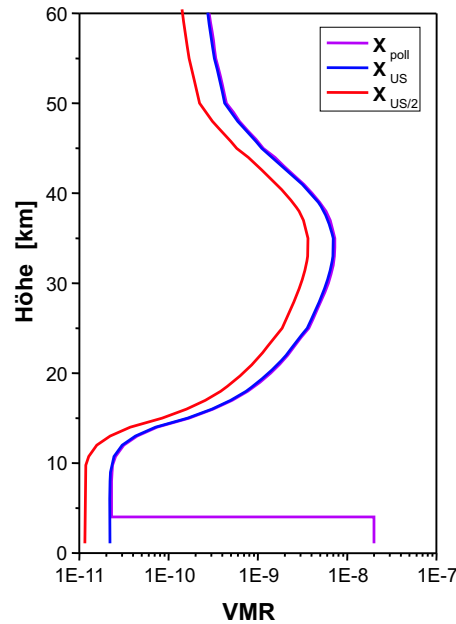


Abbildung 6.14: An drei verschiedenen Szenarien wurden die Auswirkungen der unterschiedlichen Averaging Kernels von FTIR-Zugspitze und SCIAMACHY studiert. \bar{x}_{US} und $\bar{x}_{US/2}$ stellen moderate Szenarien dar. \bar{x}_{poll} entspricht einer extremen NO_2 -Verseuchung in der unteren Troposphäre bis 4 km.

stellt. \bar{x}_{poll} entspricht dem Profil \bar{x}_{us} ; nur in den untersten 4 km wird eine NO_2 -Verseuchung von 20 ppb angenommen (pink).¹

Aus dem Ergebnis der Studie ist ersichtlich, dass das FTIR-Gerät auf der Zugspitze sehr gut die stratosphärische Säule bestimmt. Diese ist auch gegenüber starker NO_2 -Verseuchung in der unteren Troposphäre unempfindlich. Anders verhält sich dies für die SCIAMACHY-Säule. Bei dieser kann die Empfindlichkeit in der Troposphäre nicht vernachlässigt werden. Um die Messungen vergleichen zu können, muss auch die Höhe berücksichtigt werden. Im Mittel beträgt die Höhe innerhalb 200 km um die Zugspitze herum 1.077 km. Daher werden Gesamt- und troposphärische Teilsäule, sowie der Zustand der Atmosphäre bis zu diesem Wert berechnet. Um zu berücksichtigen, dass das FTIR-Gerät auf der Zugspitze auf 2.964 km steht, wird einfach der Averaging Kernel der FTIR-Messung formal bis auf die Höhe 1.077 km ü.NN erweitert. Die Empfindlichkeit in dem Bereich 1.077-2.964 km, den das dektierte Licht nicht passiert, ist exakt Null. Die Größen Gesamtsäule, troposphärische und stratosphärische Teilsäule berechnen sich jeweils für die Annahme einer Gaskonzentrationsverteilung VMR_{NO_2} und einer Luftdichte ρ_{Luft} folgendermaßen:

$$\text{col}^{\text{tot}} \equiv \int_{1.077 \text{ km}}^{100 \text{ km}} \text{VMR}_{\text{NO}_2} \cdot \rho_{\text{Luft}} \cdot dz$$

¹ Solche NO_2 -Verseuchungen treten tatsächlich manchmal im Sommer auf. Das NO_2 entsteht in Industriegebieten und wird teilweise auch über weite Strecken transportiert [Stohl et al., 2003],[Schaub et al., 2005].

$$col^{trop} \equiv \int_{1.077 \text{ km}}^{10 \text{ km}} VMR_{NO_2} \cdot \rho_{Luft} \cdot dz$$

$$col^{strat} \equiv \int_{10 \text{ km}}^{100 \text{ km}} VMR_{NO_2} \cdot \rho_{Luft} \cdot dz$$

Abbildung 6.10 zeigt Peaks, die einer mehr als 10-fach erhöhten NO₂ Säule entsprechen. Dies ist konsistent mit der in Tabelle 6.2 erwarteten Säule für das entsprechende Verseuchungsszenario. Die bestimmte Säule col_{ret} beträgt das 12.54 fache der stratosphärischen Säule col_{true}^{strat} . Die erwartete Säule der Zugspitzmessung für gleiches Szenario beträgt das 1.24 fache der wahren stratosphärischen Säule ($col_{ret} = 1.24 \cdot col_{true}^{strat}$), aber unter 6% der Gesamtsäule ($col_{ret} = 0.058 \cdot col_{true}^{tot}$).

Für ein moderateres Szenario (Standardatmosphäre \vec{x}_{US} bzw. die halbierten Konzentrationen der Standardatmosphäre $\vec{x}_{US}/2$) ist die Säule col_{ret} , die das FTIR-Messgerät bestimmt, jeweils nur 95% der wahren Gesamtsäule col_{true} ($col_{ret} = 95\% \cdot col_{true}^{tot}$). Die wahre stratosphärische Säule entspricht der retrieveden FTIR-Säule mit einer Abweichung von unter 0.3% (Szenario \vec{x}_{US}): $col_{true}^{strat} = \frac{col_{ret}^{FTIR}}{1.003}$

Somit stellt sich heraus, dass das Messsystem Zugspitze zwar eine nur sehr eingeschränkte Möglichkeit bietet, die Gesamtsäule von NO₂ zu messen, dafür aber einen sehr guten Wert für die stratosphärische Säule liefert. Die Säule des Messsystems SCIAMACHY der moderaten Szenarien (\vec{x}_{US} und $\vec{x}_{US}/2$) liefert einen Wert, der zwischen der tatsächlichen Gesamtsäule und der stratosphärischen Teilsäule liegt.

Die Ergebnisse der einzelnen Szenarienstudien wurden mit dem Averaging Kernel bei der Geräte berechnet. Im Folgenden werden die Profile \vec{x} (\vec{x}_{true} und \vec{x}_a) in Teilsäulen dargestellt. Der ideale Gesamtsäulen- Averaging Kernel und der Gesamtsäulenoperator sind deshalb identisch und haben folgende einfache Form:

$$\vec{a}_{ideal}^T = (111 \dots 1) \quad (6.9)$$

$$col_{ret}^{FTIR} = \vec{a}_{FTIR}^T (\vec{x}_{true} - \vec{x}_a) + \vec{a}_{ideal}^T \vec{x}_a \quad (6.10)$$

Die Betrachtung der verschiedenen Szenarien zeigt Folgendes:

1. Die FTIR-Messung ist relativ unempfindlich gegenüber lokaler NO₂-Verseuchung in der Troposphäre.
2. Der hohe Standort Zugspitze verkleinert den Einfluss lokaler Verseuchung in der unteren Troposphäre zusätzlich.
3. Das Spektrometer auf der Zugspitze misst die stratosphärische Teilsäule sehr gut.
4. SCIAMACHY misst weder die Gesamtsäule noch die stratosphärische Teilsäule.
5. Die SCIAMACHY Messung beinhaltet Information über die Troposphäre.

Bei der Betrachtung von einzelnen Szenarien ist ersichtlich, dass ein Retrieval für manche Szenarien besonders, für andere weniger geeignet ist. Hierbei gibt es eine sehr einfache Beziehung für ein parameterisiertes Retrieval. Das Retrieval liefert gute Ergebnisse für alle Szenarien, die mittels dieser Parameterisierung beschrieben werden können. In unserem Fall sind das alle Szenarien, die einer Skalierung des Aprioriprofils entsprechen.

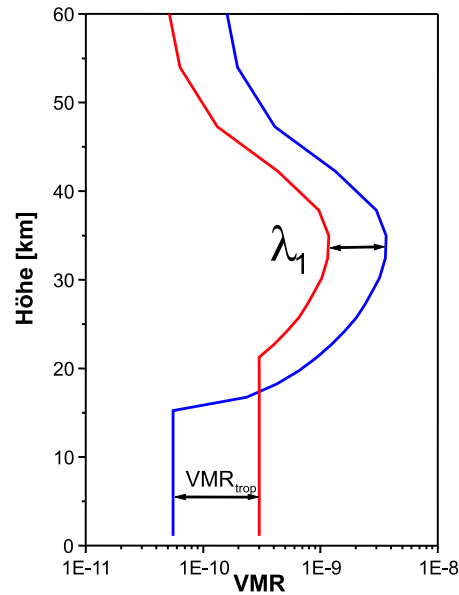


Abbildung 6.15: Die Parameterisierung des Profils \vec{x}_{true} . Jeweils mit einem Skalierparameter für die Stratosphäre und einem VMR Wert (VMR_{trop}) in der Troposphäre. Die aktuelle „Tropopausenhöhe“ ergibt sich jeweils aus dem Schnittpunkt. Sie hat aber keine physikalische Bedeutung.

Aus dem vorangegangenen Abschnitt wird deutlich, dass die Unterschiede in den Ergebnissen Zugspitze und SCIAMACHY alleine durch die unterschiedliche Empfindlichkeit erklärt werden können. Einzelne Szenarien können sogar das Auftreten der Spitzenwerte in Abb. 6.10 erklären. Eine sehr vorteilhafte Tatsache ist, dass die Größe, die auf der Zugspitze bestimmt wird, einer anschaulichen Größe, nämlich der stratosphärischen Teilsäule entspricht.

Die Größe Gesamtsäule hilft für sich genommen weder bei der Abschätzung, wieviel NO_2 in der Stratosphäre gebildet wird, noch wieviel in die Troposphäre emittiert wird.

In beiden Retrievals wurde ein einziger Skalierparameter bestimmt, weil nicht mehr Information aus dem Spektrum abgeleitet werden konnte ($\text{DOF}=1$). Durch die Wahl des Aprioriprofils (alle VMR Werte bis 10 km wurden 0 gesetzt) wurde erreicht, dass der Averaging Kernel in der Stratosphäre nicht zu stark überschätzt und der des FTIR-Messsystems einen guten stratosphärischen Teilsäulenkernel darstellt.

Der Vergleich der Averaging Kernels in der Troposphäre in Abb.6.13 erklärt, warum die SCIAMACHY-Säule systematisch größer ist als die Zugspitz-Säule.

Für jedes Paar an Säulenergebnissen col_{SCIA} und col_{FTIR} kann ein Szenario gefunden werden, das beide Messungen erklärt. Wir konstruieren aus dieser Überlegung ein kombiniertes Retrieval. Da wir um zwei Messwerte zu erklären 2 Freiheitsgrade benötigen, wird das Profil mit 2 Parametern beschrieben, die physikalisch anschaulich sind:

Ein Skalierparameter λ_1 , der das stratosphärische Profil skaliert und sich direkt aus dem Zugspitz-FTIR-Retrieval ergibt und ein zweiter Parameter VMR_{trop} , der den NO_2 Gehalt in

der gut durchmischten freien Troposphäre beschreibt. Abbildung 6.15 zeigt zwei parameterisierte Profile, dargestellt in VMR. Der so geschätzte wahre Zustand der Atmosphäre ist folgender:

$$\vec{x}_{true} = \lambda_1 \cdot \vec{x}_a + \vec{x}_{trop}(VMR_{trop}) \quad (6.11)$$

Hierbei ist \vec{x}_{trop} folgendermaßen definiert:

$$\vec{x}_{trop} = \begin{pmatrix} VMR_{29} \cdot AMF_{29} \\ \vdots \\ VMR_1 \cdot AMF_1 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

mit

$$VMR_i = \begin{cases} 0 & \text{if } VMR_{trop} < \lambda_1 (VMR_a)_i \\ VMR_{trop} & \text{if } VMR_{trop} > \lambda_1 (VMR_a)_i \end{cases}$$

Die Vektoren haben 29 Komponenten, die jeweils einer Schicht zugeordnet werden können. AMF_i entspricht jeweils einer Luftsäule in der i-ten Schicht.

Zum Bestimmen von λ_1 gehen wir von der Annahme aus, dass FTIR die stratosphärische Säule misst. $col_{FTIR} = col_{true}^{strat}$

$$\lambda_1 = \frac{col_{FTIR}}{col_{apriori}} \quad \text{mit} \quad col_{apriori} = \vec{a}_{ideal}^T \vec{x}_a \quad (6.13)$$

Um den zweiten Parameter VMR_{trop} , der das Profil in der Troposphäre beschreibt, zu erhalten, wird die Differenz der Säule SCIAMACHY und Zugspitze FTIR betrachtet.

$$col_{FTIR} - col_{SCIA} = (\vec{a}_{FTIR} - \vec{a}_{SCIA})^T [(\lambda_1 - 1)\vec{x}_a + \vec{x}_{trop}(VMR_{trop})] \quad (6.14)$$

Um den Wert VMR_{trop} zu erhalten, wird der Vektor $\vec{x}_{trop}(VMR_{trop})$ solange iterativ angepasst, bis obige Gleichung erfüllt ist.

Da die Zenitwinkelabhängigkeit der SCIAMACHY-Messung nicht vernachlässigt werden darf, wird für jeden Tag der passende Averaging Kernel aus einer Tabelle von Averaging Kernels zu 25 verschiedenen Zenitwinkeln ausgewählt. Der für alle FTIR-Messungen repräsentative Averaging Kernel wurde um den Sonnenzenitwinkel von 60° gerechnet. Um das jeweilige VMR Profil für SCIAMACHY und FTIR in Teilsäulen umzurechnen, wurde das aktuelle Druck- und Temperaturprofil der Radiosonden in München benutzt.

Für die technische Umsetzung wurde ein IDL Programm entwickelt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.16 zu sehen: (a) zeigt die Gesamtsäule ; (b) zeigt das troposphärische NO₂ als VMR und als Teilsäule. Das eigentliche Ergebnis stellt der Jahresgang des troposphärischen NO₂ dar.

Parameterisiert wird das VMR-Profil. Für die Umrechnung sind die Luftsäulen der einzelnen Schichten AMF_i nötig. Diese variieren mitunter auf Grund der Tag-zu-Tag-Schwankung der stratosphärischen Dynamik. In den Eingangsgrößen, den Werten der glatten Funktion Abb.6.12, sind diese Tag-zu-Tag-Schwankungen nicht mehr zu finden. Dies erklärt die Tag-zu-Tag-Schwankung in dem Ergebnis für das troposphärische NO₂. Sie haben keine besondere physikalische Bedeutung und werden im Weiteren ignoriert.

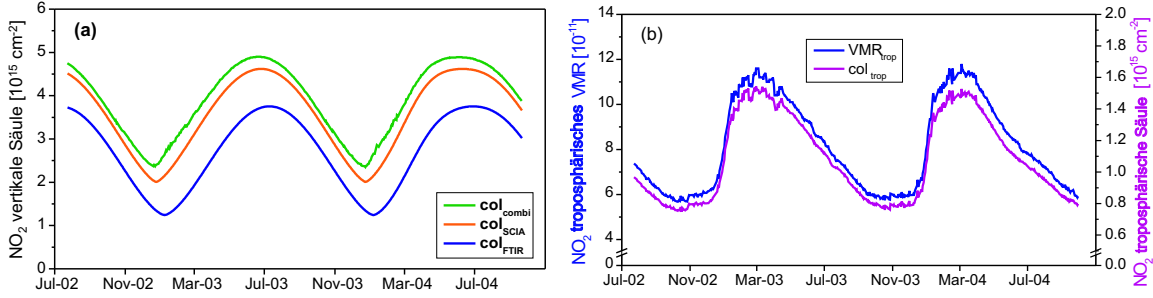


Abbildung 6.16: Das Ergebnis der synergetischen Kombination der Messungen FTIR Zugspitze und SCIAMACHY ist eine Zeitreihe von drei vertikalen NO_2 -Säulen. Die Gesamtsäule col_{true} grün (Bild a); die stratosphärische Teilsäule col_{strat} blau (Bild a) ist gleichzeitig die Zugspitz-FTIR-Messung; und die troposphärische Teilsäule col_{trop} (pink Bild b). Die troposphärische Teilsäule (1.077-10.0 km) kann in VMR umgerechnet werden (blau Bild b). In der Darstellung VMR kann das Ergebnis mit Messungen anderer Orte leichter verglichen werden.

Um zu zeigen, auf welche Änderungen in der Atmosphäre das kombinierte Retrieval sensitiv ist, wird für die Gesamtsäule, die stratosphärische Teilsäule und die troposphärische Teilsäule ein Averaging Kernel gerechnet. Abbildung 6.17 zeigt, dass das kombinierte Retrieval in der Lage ist, 2 Größen aufzulösen.

Die Berechnung des Averaging Kernels erfolgte in 2 Stufen. Im ersten Schritt wurde mittels des Averaging Kernels der einzelnen Messsysteme berechnet, wie sich eine Deltastörung der i -ten Schicht in der Atmosphäre in eine Änderung $(\Delta col_{ret}^{FTIR}, \Delta col_{ret}^{SCIA})$ der Eingangsgrößen des Kombiretrievals übersetzt.

$$\begin{pmatrix} \Delta col_{ret}^{FTIR} \\ \Delta col_{ret}^{SCIA} \end{pmatrix}_i = \begin{pmatrix} a_{FTIR}^1 & \cdots & a_{FTIR}^{29} \\ a_{SCIA}^1 & \cdots & a_{SCIA}^{29} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \Delta q_i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

Im zweiten Schritt wurde das Kombiretrieval durchgeführt und berechnet, wie sich diese Änderung auf das Endergebnis auswirkt. Die Elemente der Averaging Kernels des Kombiretrievals für die Stratosphäre \vec{a}_{Strat}^{Kombi} und die Troposphäre \vec{a}_{trop}^{Kombi} ergeben sich folgendermaßen:

$$(a_{trop}^{Kombi})_i = \frac{\Delta col_{trop}[(\Delta col_{ret}^{FTIR}, \Delta col_{ret}^{SCIA})_i]}{\Delta q_i} \quad (6.16)$$

und analog für den stratosphärischen Teilsäulenkernel. Die analytisch berechneten Kernels (a_{FTIR}, a_{SCIA}) haben im Kombiretrieval die Bedeutung eines linearen Vorwärtsmodell. Das Vorwärtsmodell berücksichtigt nicht nur die Atmosphäre und die Instrumente, sondern auch die Retrievalalgorithmen. Die Ergebnisse der Einzelretrievals stellen das Eingangssignal (analog zu einem Absorptionsspektrum) für das eigentliche Kombiretrieval dar.

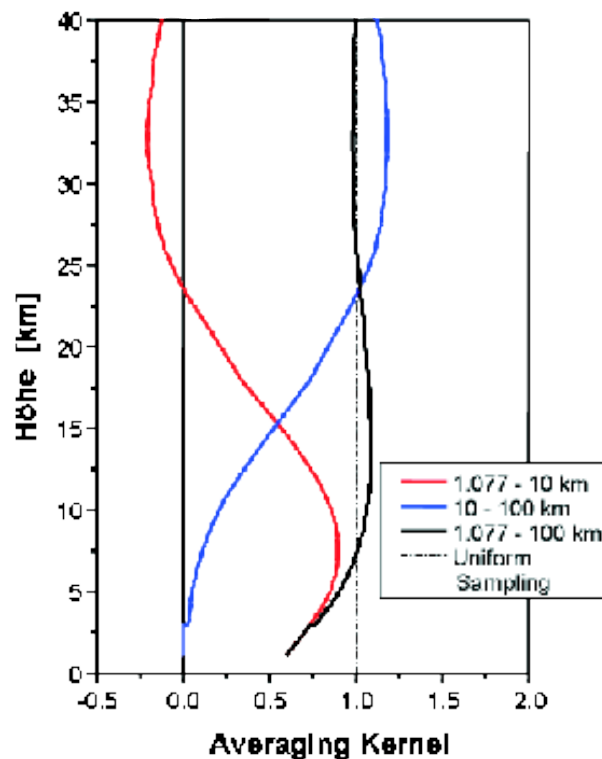


Abbildung 6.17: Der Averaging Kernel des Kombiretrievals (Zugspitz-FTIR und SCIAMACHY UB1.5). Schwarz: für Gesamtsäule col_{true} ; rot: troposphärische Teilsäule bis 10 km col_{trop} ; blau: stratosphärische Teilsäule (10-100 km) col_{strat}

6.2.7 Die Diskussion der Ergebnisse

Es konnte die freie troposphärische NO₂-Konzentration und ihre Variation von Sommer 2002 bis Herbst 2004 bestimmt werden (Abb.6.16). Die troposphärische Teilsäule col_{trop} beträgt im Mittel $0.96E + 15 \text{ cm}^{-2}$ und ist konsistent mit den Ergebnissen einer Validierung der Messungen in der Po-Ebene von Petritoli et al. [2004]. Abbildung 6.16(rechts) zeigt einen starken Anstieg mit dem Beginn des Winters. Dies ist bekannt und auf verstärkte Heizaktivität im Winter zurückzuführen. Das Maximum am Ende des Winters ist unsymmetrisch. Der schnelle Anstieg und das verlangsamte Abklingen können durch die längere mittlere Lebenszeit von NO₂ in der freien Troposphäre erklärt werden. Sie beträgt dort bis zu 10 Tagen, während sie in der Grenzschicht unter einem Tag liegt [ICCP01].

Zur Ermittlung der troposphärischen Teilsäule wurden neue Konzepte entwickelt. Für die Vergleichbarkeit und für eine Kombination der einzelnen Ergebnisse beider Geräte FTIR und SCIAMACHY ist die Koinzidenz wichtig. Nur durch mehrstufige Selektion der Pixeldaten

von SCIAMACHY konnten die repräsentativen Werte für die freie unverschmutzte Atmosphäre bestimmt werden. Für die FTIR-Daten musste die tageszeitliche Entwicklung zuerst untersucht und dann eingerechnet werden, um eine „virtuelle Koinzidenz“ zu erreichen.

Diese zwei Datensätze, die bestmögliche paarweise Messungen des gleichen Zustands darstellen, unterschieden sich dennoch. Dies konnte durch die Averaging Kernels beider Geräte erklärt werden. Unter der Annahme, dass dies der einzige Grund für einen systematischen Unterschied darstellt, wurde ein kombiniertes Retrieval konstruiert, das eine stratosphärische und eine troposphärische Teilsäule liefert. Es ist erstaunlich, wie mit zwei Messgeräten, die wenig Information über die Troposphäre beinhalten, ein Kombiretrieval konstruiert werden konnte, das einen sehr guten troposphärischen Teilsäulenkernel besitzt (Abb.6.17).

Es wurde noch vor der Kombination eine glatte Funktion an die jeweiligen Datensätze angepasst, um den jahreszeitlichen Verlauf zu untersuchen und gleichzeitig Datenlücken zu schließen und den Effekt der individuellen Streuung der Tagesmittel der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen zu verringern.

Die Idee, die Ergebnisse eines Retrievals nicht direkt zu interpretieren, sondern sie als Eingangssignal zu benutzen, und ihre Averaging Kernels als lineares Vorwärtsmodell zu verwenden, um in einem zweiten Schritt, unter Berücksichtigung auch anderer Messergebnisse, eine schärfer formulierte Frage zu beantworten, ist neu, zumindest für die Interpretation von bodengestützten solaren FTIR-Messungen.

Diese Vorgehensweise, die hier entwickelt wurde, konnte in dieser Arbeit auch auf andere Themen angewendet werden: die Untersuchung der langzeitlichen Entwicklung von Methan und die Trendbestimmung von N_2O über Europa.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der Arbeit wurden solare Infrarot-Absorptionsspektren, gemessen in den letzten 10 Jahren, analysiert. Dabei interessierte die zeitliche Entwicklung der Spurengase Ozon, N_2O und Methan, sowie deren Verteilung in der Höhe am Standort Zugspitze. Um den Informationsgehalt der gemessenen Spektren optimal zu nutzen, war eine Weiterentwicklung der Profil-Inversionstheorie für solare FTIR-Spektren nötig. Alle theoretischen Konzepte wurden direkt bei der Arbeit mit realen Spektren entwickelt und umgesetzt. Zunächst musste für die Auswertung von N_2O das Retrievalverfahren verbessert werden. Das neue Verfahren findet auch bei CH_4 seine Anwendung. Ein wichtiges Ergebnis hierbei ist der Algorithmus, mit dem atmosphärische Parameter wie die Tropopausenhöhe abgeleitet werden. Ein parameterisiertes Retrieval erlaubt, anschaulicher als bisher, Apriori-Informationen einzusetzen. Bei der Analyse, warum ein N_2O -Retrieval gegenüber Ozon nur unbefriedigende Ergebnisse liefert, wurde gefunden, dass Fehler in der Temperatur bei N_2O (als Beispiel für ein troposphärisches Spurengas) oft mehr Änderungen in einem simulierten Spektrum bewirken als die typische Änderung in der Konzentrationsverteilung. Hierbei wurde erkannt, dass es nicht das „weiße Rauschen“, sondern andere zufällige Fehler sind (z.B. die im Temperaturprofil), weswegen das Problem der Invertierung mathematisch so schlecht gestellt ist. Eine Änderung der Fragestellung und die damit verbundene Bestimmung eines Skalierparameters und der für die Dynamik eines Tages charakteristischen Größe N_2O -Tropopausenhöhe liefert Zeitreihen zweier Größen, die interessant (der N_2O -Trend) und nützlich (die Höhe der N_2O -Tropopause) sind. Da sich die Ergebnisse aus Retrievals nicht so einfach interpretieren lassen, waren zwei weitere Themen der Arbeit: die Diagnose des Einflusses der Retrievalstrategie auf der einen und Umgang und Weiterverarbeitung der Ergebnisse auf der anderen Seite. Die Idee, das Ergebnis eines Retrievals nur als Signal zu interpretieren und den Averaging Kernel als Vorwärtsmodell zu benutzen, ist einfach aber vielseitig einsetzbar. Sie hat sich bei der Arbeit sowohl im Europaprojekt UFTIR zum Ableiten des N_2O -Trends als auch bei der Satellitenvalidierung von NO_2 und bei der Auswertung der CH_4 -Zeitreihe gut bewährt.

Für Ozon konnte, bei der Auswertung der Spektren der letzten 10 Jahre, in keiner Höhe ein signifikanter linearer Trend bestimmt werden. Die langsame Entwicklung der vertikalen Ozon-Verteilung zeigt ca. zweijährige periodische Strukturen, die als Einfluss der „Quasi

Biennalen Oszillation“ bekannt sind. Für das Molekül N_2O ergab sich mit dem neuen Retrievalverfahren ein linearer Trend, der repräsentativ für die Troposphäre ist. Dieser Trend beträgt $0.21 \pm 0.03\%/ \text{Jahr}$. Zusätzlich liefert die N_2O -Auswertung eine Zeitreihe einer N_2O -Tropopausenhöhe, die die tägliche vertikale Schichtung in der Stratosphäre charakterisiert. Der Methantrend in der Troposphäre ist auf der Zeitskala von 10 Jahren relativ variabel und von aktuellem Interesse. Die Verwendung der N_2O -Tropopausenhöhe als Apriori-Wissen verbessert die Schätzung des troposphärischen Methans. Hier konnte der Einfluss der stratosphärischen Dynamik minimiert werden, so dass die mittlere troposphärische Konzentration mit einer Präzision von 0.7 % bestimmt werden kann. Diese Minimierung erlaubt eine verbesserte Bestimmung der Langzeitentwicklung der Methankonzentration in der Troposphäre. Schließlich wurde ein Trendverlauf für Troposphäre und Stratosphäre bestimmt (Titelblatt der Arbeit).

Zusätzlich wurden neue Methoden zum Umgang mit Fernerkundungsdaten aus solarer Infrarot-Spektrometrie entwickelt und an N_2O und NO_2 umgesetzt. Durch die Kombination der Ergebnisse der Partner im Europaprojekt UFTIR konnte höhenabhängig ein Trend in N_2O bestimmt werden. Das Netzwerk, Messstationen von 28°N (Izana) bis 79°N (Ny Ålesund), findet in der unteren Troposphäre einen Trend von $0.25 \pm 0.025\%/ \text{Jahr}$. Dieser mittlere Trend stimmt mit dem IPCC Bericht $0.25 \pm 0.05\%/ \text{Jahr}$ überein, ist jedoch noch signifikanter. Der vertikale Gradient des N_2O -Trends beträgt $0.0 \pm 0.05\%/(100 \text{ km})$ und ist konsistent mit der langen Lebenszeit von N_2O .

Im Bereich der Satellitenvalidierung werden Arbeiten bezüglich der Gesamtsäule Methan und NO_2 vorgestellt. Der Unterschied zwischen einem relativ langlebigen (CH_4) und einem extrem kurzlebigen Molekül (NO_2) fordert hierbei unterschiedliche Konzepte. Aus dem Vergleich der Gesamtsäule von NO_2 , rekonstruiert aus Satellitendaten, mit der, die am Standort Zugspitze mittels solarer IR-Spektroskopie ermittelt wurde, konnten die stratosphärische und troposphärische Teilsäule von NO_2 bestimmt werden. Es wurde ein Jahresgang von troposphärischem NO_2 gefunden. Dieser zeigt einerseits das Maximum am Ende des Winters und andererseits einen steilen Anstieg am Anfang des Winters aber ein langsames Abklingen im Frühjahr.

Der Ausblick der Arbeit ergibt sich aus den drei Themen der Arbeit. Erstens ist in einem parameterisierten Retrieval das Verwenden von Wissen über Korrelationen verschiedener Spurengase leichter möglich. Am Beispiel von CH_4 wurde gezeigt, dass das Verwenden der N_2O -Tropopausenhöhe eine deutliche Verbesserung der Trendbestimmung ermöglicht. Die stratosphärische Dynamik dominiert die Varianz auch vieler anderer Gase. Bis jetzt wurde nur aus N_2O eine für die Dynamik charakteristische Größe ermittelt, die ein Anheben bzw. Senken der Tropopause beschreibt. Durch die Kombination der Information aus den Absorptionslinien verschiedener Gase kann prinzipiell eine vertikale Deplatziierung der Luftpakete besser als mit einem Parameter beschrieben werden und dadurch wird die Genauigkeit der ermittelten höhenaufgelösten Trends verbessert.

Zweitens kann die an N_2O aufgezeigte Methode der Kombination der Einzelergebnisse des UFTIR-Netzwerkes auch auf andere Moleküle zum Beispiel Methan angewendet werden. Eine sich aus der Arbeit ergebende Konsequenz wäre zuerst eine verbesserte Zeitreihe des Methantrends für jeden Standort zu erstellen und durch die Kombination der Ergebnis-

se aller Stationen den Trend in der vertikalen und horizontalen Verteilung von Methan zu ermitteln. Ein weiterer Aspekt ist die Satellitenvalidierung.

Die bessere Rekonstruktion der CH_4 Konzentrationsverteilung ermöglicht eine verbesserte Validierung von Satellitenprodukten. Die Satellitenvalidierung wird in Zukunft besonders wichtig, da die Produkte, die die Kyoto-Gase betreffen, Grundlage sind für das aufspüren von Quellen und Senken. Mittels inverser Modellierung können die Emissionen der einzelnen Länder bestimmt werden. Im Hinblick auf künftige Kyoto-Missionen und der Validierung der CO_2 -Satellitenprodukte ist es nötig die Gesamtsäule von CO_2 mittels bodengestützter solarer Absorptionsspektrometrie möglichst zuverlässig und genau zu bestimmen. Hierfür kann die für N_2O und CH_4 entwickelte Retrievalstrategie als Grundlage dienen.

Literaturverzeichnis

- Abbas, M. M., Gunson, M. R., Newchurch, M. J., Michelsen, H. A., Salawitch, R. J., Allen, M., Abrams, M. C., Chang, A. Y., Goldman, A., Irion, F. W., Moyer, E. J., Nagaraju, R., Rinsland, C. P., Stiller, G. P., und Zander, R.: The hydrogen budget of the stratosphere inferred from ATMOS measurements of H₂O and CH₄, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2405–2408, doi:10.1029/96GL01320, 1996.
- Avallone, L. M. und Prather, M. J.: Tracer-tracer correlations: Three-dimensional model simulations and comparisons to observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 19 233–19 246, doi: 10.1029/97JD01123, 1997.
- Backus, G. E. und Gilbert, J. F.: Uniqueness in the Inversion of Inaccurate Gross Earth Data, *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A*, 266, 123–192, 1970.
- Barret, B., De Mazière, M., und Demoulin, P.: Retrieval and characterization of ozone profiles from solar infrared spectra at the Jungfraujoch, *J. Geophys. Res.*, 2002.
- Bell, R. J.: *Introductory Fourier transform spectroscopy*, London: Academic Press, 1972, 1972.
- Borell, M., Burrow, J., und Platt, U.: TROPOSAT - Sounding the troposphere from space: a new era for atmospheric chemistry, EUROTRAC-2 Subproject Final Report.
- Brunner, D., Staehelin, J., Künsch, H., und Bodeker, G.: A Kalman filter reconstruction of the vertical ozone distribution in an equivalent latitude-potential temperature framework from TOMS/GOME/SBUV total ozone observations, *J. Geophys. Res.*, 111, 12 308–+, doi:10.1029/2005JD006279, 2006a.
- Brunner, D., Staehelin, J., Maeder, J. A., Wohltmann, I., und Bodeker, G. E.: Variability and trends in total and vertically resolved stratospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2006b.
- Buchwitz, M. und Burrows, J. P.: Retrieval of CH₄, CO, and CO₂ total column amounts from SCIAMACHY near-infrared nadir spectra: retrieval algorithm and first results, in: *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere VIII*. Edited by Schaefer, Klaus P.; Comeron, Adolfo; Carleer, Michel R.; Picard, Richard H. *Proceedings of the SPIE*, Volume 5235, pp. 375–388 (2004)., ed. Schaefer, K. P., Comeron, A., Carleer, M. R., und Picard, R. H., S 375–388, doi:10.1117/12.514219, 2004.

- Buchwitz, M., de Beek, R., Burrows, J. P., Bovensmann, H., Warneke, T., Notholt, J., Meinink, J. F., Goede, A. P. H., Bergamaschi, P., Körner, S., Heimann, M., und Schulz, A.: Atmospheric methane and carbon dioxide from SCIAMACHY satellite data: initial comparison with chemistry and transport models, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 941–962, 2005a.
- Buchwitz, M., de Beek, R., Noël, S., Burrows, J. P., Bovensmann, H., Bremer, H., Bergamaschi, P., Körner, S., und Heimann, M.: Carbon monoxide, methane and carbon dioxide columns retrieved from SCIAMACHY by WFM-DOAS: year 2003 initial data set, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3313–3329, 2005b.
- Camy-Peyret, C., Flaud, J.-M., Laurent, J., und Stokes, G. M.: First infrared measurement of atmospheric NO₂ from the ground, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 35–38, 1983.
- Camy-Peyret, C., Dufour, G., Payan, S., Oelhaf, H., Wetzell, G., Stiller, G., Blumenstock, T., Blom, C. E., Gulde, T., Glatthor, N., Engel, A., Pirre, M., Catoire, V., Moreau, G., de Mazière, M., Vigouroux, C., Mahieu, E., Cortesi, U., und Mencaraglia, F.: Validation of MIPAS N₂O Profiles by Stratospheric Balloon, Aircraft and Ground Based Measurements, in: ESA SP-562: Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 2004.
- Chapman, S.: A theory of upper-atmosphere ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, 1930.
- Chappellaz, J., Barnola, J. M., Raynaud, D., Lorius, C., und Korotkevich, Y. S.: Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature*, 345, 127–131, 1990.
- Clough, S. A., Kneizys, F. X., Rothman, L. S., Smith, H. J. P., Dube, D. J., und Gardner, M. E.: Fast atmospheric transmittance and radiance algorithm; FASCODE (A), *Journal of the Optical Society of America* (1917-1983), 68, 1424–+, 1978.
- Connor, B. J., Parrish, A., Tsou, J.-J., und McCormick, M. P.: Error analysis for the ground-based microwave ozone measurements during STOIC, *J. Geophys. Res.*, 100, 9283–9292, doi:10.1029/94JD00413, 1995.
- Crutzen, P. J.: The Photochemistry of the Stratosphere with Special Attention Given to the Effects of NO_x Emitted by Supersonic Aircraft, in: Climatic Impact Assessment Program, ed. Grobecker, A. J., S 80–+, 1972.
- Crutzen, P. J.: The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 7, 443–472, doi: 10.1146/annurev.ea.07.050179.002303, 1979.
- Cunnold, D. M., Steele, L. P., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Prinn, R. G., Weiss, R. F., Porter, L. W., O'Doherty, S., Langenfelds, R. L., Krummel, P. B., Wang, H. J., Emmons, L., Tie, X. X., und Dlugokencky, E. J.: In situ measurements of atmospheric methane at GAGE/AGAGE sites during 1985-2000 and resulting source inferences, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 2002.

- David, S. J., Beaton, S. A., Anderberg, M. H., und Murcray, F. J.: Determination of total ozone over Mauna Loa using very high resolution infrared solar spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2055–2058, 1993.
- De Maziere, M., Hennen, O., Van Roozendaal, M., Demoulin, P., und De Backer, H.: Daily ozone vertical profile model built on geophysical grounds, for column retrieval from atmospheric high-resolution infrared spectra, *J. Geophys. Res.*, 104, 23 855–23 870, doi:10.1029/1999JD900347, 1999.
- Dils, B., de Mazière, M., Müller, J. F., Blumenstock, T., Buchwitz, M., de Beek, R., Demoulin, P., Duchatelet, P., Fast, H., Frankenberg, C., Gloudemans, A., Griffith, D., Jones, N., Kerzenmacher, T., Kramer, I., Mahieu, E., Mellqvist, J., Mittermeier, R. L., Notholt, J., Rinsland, C. P., Schrijver, H., Smale, D., Strandberg, A., Straume, A. G., Stremme, W., Strong, K., Sussmann, R., Taylor, J., van den Broek, M., Velazco, V., Wagner, T., Warneke, T., Wiacek, A., und Wood, S.: Comparisons between SCIAMACHY and ground-based FTIR data for total columns of CO, CH₄, CO₂ and N₂O, *Atmos. Chem. Phys.*, 2006.
- Dobson, G. M. B.: A spectrophotometer for measuring the amount of ozone in the upper atmosphere, in: *Photo-Electric Cells & Their Applications*, ed. Anderson, J. S., S 185–+, 1930.
- Douglass, A. R., Rood, R. B., und Stolarski, R. S.: Interpretation of ozone temperature correlations. II - Analysis of SBUV ozone data, *J. Geophys. Res.*, 90, 10 693–+, 1985.
- Duchalet, P. und Demoulin, P. and Mahieu, E.: ULg contribution to UFTIR report (yr3): Methan retrievals-Check of LPMA parameters, UFTIR report (yr3), 2006.
- Ehhalt, D. H., Schmidt, U., und Roeth, E. P.: On the temporal variance of stratospheric trace gas concentrations, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1, 27–51, 1983.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Francey, R. J., und Langenfelds, R. L.: Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *J. Geophys. Res.*, 103, 15 979–15 994, doi:10.1029/98JD00923, 1998.
- Fiocco, G., Larsen, N., Bekki, S., David, C., und MacKenzie, A. R.: Particles in Stratosphere, 1997.
- Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C., Cariolle, D., Laurent, J., und Stokes, G. M.: Daytime variation of atmospheric NO₂ from ground based infrared measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 1104–1107, 1983.
- Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C., Brault, J. W., Rinsland, C. P., und Cariolle, D.: Nighttime and daytime variation of atmospheric NO₂ from ground-based infrared measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 1988.

- Frankenberg, C., Platt, U., und Wagner, T.: Iterative maximum a posteriori (IMAP)-DOAS for retrieval of strongly absorbing trace gases: Model studies for CH₄ and CO₂ retrieval from near infrared spectra of SCIAMACHY onboard ENVISAT, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 9–22, 2005.
- Frankenberg, C., Meirink, J. F., Bergamaschi, P., Goede, A. P. H., Heimann, M., Körner, S., Platt, U., van Weele, M., und Wagner, T.: Satellite chartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: Analysis of the years 2003 and 2004, *J. Geophys. Res.*, 111, 7303–+, doi:10.1029/2005JD006235, 2006.
- GAW: <http://gaw.kishou.go.jp/>.
- Gedney, N., Cox, P. M., und Huntingford, C.: Climate feedback from wetland methane emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 20 503–+, doi:10.1029/2004GL020919, 2004.
- Graßel, H., Pfinster, C., Schönwies, C., Latif, M., Smolka, A., Siebert, A., Rahmsdorf, S., Cubasch, U., Schellnhuber, H., und Petschel-Held, G.: *Wetterkatastrophen und Klimawandel Sind wir noch zu retten?*, Münchner Rückversicherungs-Gesellschaft: pg verlag München, 2005.
- Griesfeller, A., Griesfeller, J., Hase, F., Kramer, I., Loës, P., Mikuteit, S., Raffalski, U., Blumenstock, T., und Nakajima, H.: Comparison of ILAS-II and ground-based FTIR measurements of O₃, HNO₃, N₂O, and CH₄ over Kiruna, Sweden, *J. Geophys. Res.*, 111, 11–+, doi:10.1029/2005JD006451, 2006.
- Hase, F.: *Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- Hase, F.: *Sammlung der Vorträge IRWG NDSC 2005 in Toronto*, 2005.
- Hase, F., Hannigan, J. W., Coffey, M. T., Goldman, A., Hopfner, M., Jones, N. B., Rinsland, C. P., und Wood, S. W.: Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 87, 25–52, 2004.
- Hein, R., Crutzen, P. J., und Heimann, M.: An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 43–76, doi:10.1029/96GB03043, 1997.
- Hollas, M. J.: *Modern Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1987.
- ICCP01: IPCC Third Assessment: Climate Change 2001, The Scientific Basis. Intergovernmental Panel of Climate Change, 2001, (<http://www.ipcc.ch/>), 2001.
- IPCC Special Report: IPCC Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System : Issues related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons .

- Isaksen, I. S. A. und Stordal, F.: Ozone perturbations by enhanced levels of CFCs, N_2O , and CH_4 : a two-dimensional diabatic circulation study including uncertainty estimates, *J. Geophys. Res.*, 91, 5249–5263, 1986.
- Isaksen, I. S. A., Rognerud, B., Stordal, F., Coffey, M. T., und Mankin, W. G.: Studies of Arctic stratospheric ozone in a 2-D model including some effects of zonal asymmetries, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 557–560, 1990.
- Keppler, F., Hamilton, J., Braß, M., und Röckmann, T.: 'Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions.
- Kerr, J. B., McElroy, C. T., und Evans, W. F. J.: Mid-latitude summertime measurements of stratospheric NO_2 , *Canadian Journal of Physics*, 1982.
- Khalil, M. A. K., Rasmussen, R. A., und Moraes, F.: Atmospheric methane at Cape Meares - Analysis of a high-resolution data base and its environmental implications, *J. Geophys. Res.*, 98, 14 753–+, 1993.
- Kiehl, J. T. und Trenberth, K. E.: Earth's Annual Global Mean Energy Budget., *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 78, Issue 2, pp.197-197, 78, 197–197, 1997.
- Kley, D., Russell, J., und Phillips, C., Hrsg.: SPARC Assessment of the Upper Tropospheric and Stratospheric Water Vapour, vol. WRCP 113, WMO/TD 1043, SPARC Report 2, WMO/ICSU/IOC World Climate Research Programme, 2000.
- Kondo, Y., Schmidt, U., Sugita, T., Engel, A., Koike, M., Amedieu, P., Gunson, M. R., und Rodriguez, J.: NO_y correlation with N_2O and CH_4 in the midlatitude stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2369–2372, doi:10.1029/96GL00870, 1996.
- Lambert, J.-C., van Roozendaal, M., de Mazière, M., Simon, P. C., Pommereau, J.-P., Goutail, F., Sarkissian, A., und Gleason, J. F.: Investigation of Pole-to-Pole Performances of Spaceborne Atmospheric Chemistry Sensors with the NDSC., *Journal of Atmospheric Sciences*, 1999.
- Lambert, J.-C., Blumenstock, T., Boersma, F., Bracher, A., de Mazière, M., Demoulin, P., de Smedt, I., Eskes, H., Gil, M., Goutail, F., Granville, J., Hendrick, F., Ionov, D. V., Johnston, P. V., Kostadinov, I., Kreher, K., Kyr, E., Martin, R., Meier, A., Navarro-Comas, M., Petritoli, A., Pommereau, J.-P., Richter, A., Roscoe, H. K., Sioris, C., Sussmann, R., van Roozendaal, M., Wagner, T., Wood, S., und Yela, M.: Geophysical Validation of SCIAMACHY NO_2 Vertical Columns: Overview of Early 2004 Results, in: ESA SP-562: Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 2004.
- Lauer, A., Dameris, M., Richter, A., und Burrows, J. P.: Tropospheric NO_2 columns: a comparison between model and retrieved data from GOME measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 67–78, 2002.

- Lelieveld, J., Crutzen, P. J., und Dentener, F. J.: Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, 50, 128–+, doi:10.1034/j.1600-0889.1998.t01-1-00002.xPDF: <http://www.blackwell-synergy.com/doi/pdf/10.1034/j.1600-0889.1998.t01-1-00002.x>, 1998.
- Leue, C., Wenig, M., Wagner, T., Klimm, O., Platt, U., und Jähne, B.: Quantitative analysis of NO_x emissions from Global Ozone Monitoring Experiment satellite image sequences, *J. Geophys. Res.*, 106, 5493–5506, doi:10.1029/2000JD900572, 2001.
- Levine, J. S., Rinsland, C. P., und Tennille, G. M.: The photochemistry of methane and carbon monoxide in the troposphere in 1950 and 1985, *Nature*, 318, 254–257, 1985.
- Logan, J. A.: Trends in the vertical distribution of ozone: An analysis of ozonesonde data, *J. Geophys. Res.*, 99, 25 553–25 586, doi:10.1029/94JD02333, 1994.
- Logan, J. A., Megretskaia, I. A., Miller, A. J., Tiao, G. C., Choi, D., Zhang, L., Stolarski, R. S., Labow, G. J., Hollandsworth, S. M., Bodeker, G. E., Claude, H., Muer, D. D., Kerr, J. B., Tarasick, D. W., Oltmans, S. J., Johnson, B., Schmidlin, F., Staehelin, J., Viatte, P., und Uchino, O.: Trends in the vertical distribution of ozone: A comparison of two analyses of ozonesonde data, *J. Geophys. Res.*, 104, 26 373–26 400, doi:10.1029/1999JD900300, 1999.
- Luo, M., Cicerone, R. J., und Russell, J. M.: Analysis of Halogen Occultation Experiment HF versus CH₄ correlation plots: Chemistry and transport implications, *J. Geophys. Res.*, 100, 13 927–13 938, doi:10.1029/95JD00621, 1995.
- Matthes, S.: Bodengestützte Bestimmung atmosphärischer Spurengase mit hochauflösender Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie, Diplomarbeit, Technischen Universität München, 1997.
- Meier, A.: Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in high Arctic, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1996.
- Menke, W.: The resolving power of cross-borehole tomography, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 105–108, doi:10.1029/0GPRLA000011000002000105000001, 1984.
- Mohnen, V., Goldstein, W., und Wang, W.: tropospheric ozone and climate change, *Air & Waste*, 1993.
- Murata, I., Kondo, Y., Nakajima, H., Koike, M., Zhao, Y., Matthews, W. A., und Suzuki, K.: Accuracy of total ozone column amounts observed with solar infrared spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 77–80, doi:10.1029/96GL03692, 1997.
- Nakajima, H., Liu, X., Murata, I., Kondo, Y., Murcray, F. J., Koike, M., Zhao, Y., und Nakane, H.: Retrieval of vertical profiles of ozone from high-resolution infrared solar spectra at Rikubetsu, Japan, *J. Geophys. Res.*, 102, 29 981–29 990, doi:10.1029/97JD02493, 1997.

OMI Bericht: .

Petricoli, A., Bonasoni, P., Giovanelli, G., Ravegnani, F., Kostadinov, I., Bortoli, D., Weiss, A., Schaub, D., Richter, A., und Fortezza, F.: First comparison between ground-based and satellite-borne measurements of tropospheric nitrogen dioxide in the Po basin, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 109, 15 307–+, doi:10.1029/2004JD004547, 2004.

Pougatchev, N. S. und Rinsland, C. P.: Spectroscopic study of the seasonal variation of carbon monoxide vertical distribution above Kitt Peak, *J. Geophys. Res.*, 1995.

Pougatchev, N. S., Connor, B. J., und Rinsland, C. P.: Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak, *J. Geophys. Res.*, 100, 16 689–16 698, doi:10.1029/95JD01296, 1995.

Pougatchev, N. S., Connor, B. J., Jones, N. B., und Rinsland, C. P.: Validation of ozone profile retrievals from infrared ground-based solar spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1637–1640, doi:10.1029/96GL01501, 1996.

Prather, M. J.: Time Scales in Atmospheric Chemistry: Coupled Perturbations to N₂O, NO_y, and O₃, *Science*, 279, 1339–1341, doi:10.1126/science.279.5355.1339, 1998.

Press, W. H., Flannery, B., Teukolsky, S. A., und Vetterling, W.: *Numerical Recipes*, Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

Rampanelli, G., Zardi, D., und Rotunno, R.: Mechanisms of Up-Valley Winds., *Journal of Atmospheric Sciences*, 61, 3097–3111, 2004.

Reisinger, A.: Bodengestützte infrarote Bestimmung der vertikalen Säulendichte stratosphärischer Spurengase bei 45°, *Diplomarbeit*, Diplomarbeit an der Universität Bremen, 1994.

Richter, A. und Burrows, J. P.: Tropospheric NO₂ from GOME measurements, *Advances in Space Research*, 29, 1673–1683, 2002.

Richter, A., Eyring, V., Burrows, J. P., Bovensmann, H., Lauer, A., Sierk, B., und Crutzen, P. J.: Satellite measurements of NO₂ from international shipping emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 23 110–+, doi:10.1029/2004GL020822, 2004.

Ries, 2004: Ries: N₂ Insitumessungen am Schneefernerhaus 2004.

Rinsland, C. P., Boughner, R. E., Larsen, J. C., Stokes, G. M., und Brault, J. W.: Diurnal variations of atmospheric nitric oxide - Ground-based infrared spectroscopic measurements and their interpretation with time-dependent photochemical model calculations, *J. Geophys. Res.*, 89, 9613–9622, 1984.

Rinsland, C. P., Mahieu, E., Zander, R., Jones, N. B., Chipperfield, M. P., Goldman, A., Anderson, J., Russell, J. M., Demoulin, P., Notholt, J., Toon, G. C., Blavier, J.-F., Sen, B., Sussmann, R., Wood, S. W., Meier, A., Griffith, D. W. T., Chiou, L. S., Murcray,

- F. J., Stephen, T. M., Hase, F., Mikuteit, S., Schulz, A., und Blumenstock, T.: Long-term trends of inorganic chlorine from ground-based infrared solar spectra: Past increases and evidence for stabilization, *J. Geophys. Res.*, 108, 10—+, doi:10.1029/2002JD003001, 2003.
- Rinsland, C. P., Goldman, A., Elkins, J. W., Chiou, L. S., Hannigan, J. W., Wood, S. W., Mahieu, E., und Zander, R.: Long-term trend of CH₄ at northern mid-latitudes: Comparison between ground-based infrared solar and surface sampling measurements, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 97, 457–466, 2006.
- Rodgers, C. D.: Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 1976.
- Rodgers, C. D.: Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, 95, 5587–5595, 1990.
- Rodgers, C. D.: Invers methods for atmospheric sounding: Theory und Practice, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2000.
- Rodgers, C. D. und Connor, B. J.: Intercomparison of remote sounding instruments, *J. Geophys. Res.*, 108, 13—+, doi:10.1029/2002JD002299, 2003.
- Roedel, W.: Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, Springer-Verlag, 3 Aufl., 2000.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Nemtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., und Yoshino, K.: The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 82, 5–44, 2003a.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Nemtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., und Yoshino, K.: The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 82, 5–44, 2003b.
- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D. C., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M. R., Chackerian, C., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J. M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., und Wagner, G.: The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 96, 139–204, 2005.

- Rowland, F. S. und Molina, M. J.: Chlorofluoromethanes in the Environment, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 13, 1–+, 1975.
- Schaub, D., Weiss, A. K., Kaiser, J. W., Petritoli, A., Richter, A., Buchmann, B., und Burrows, J. P.: A transboundary transport episode of nitrogen dioxide as observed from GOME and its impact in the Alpine region, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 23–37, 2005.
- Scheel, H.-E.: Ozone Climatology Studies for Zugspitze and Neighbouring Sites in German Alps, *EUROTRAC-2 ISS*, S 134–136, 2000.
- Schimpf, B. und Schreier, F.: Robust and efficient inversion of vertical sounding atmospheric high-resolution spectra by means of regularization, *J. Geophys. Res.*, 102, 16 037–16 056, doi:10.1029/97JD00847, 1997.
- Schmidt, U., Bauer, R., Khedim, A., Klein, E., und Kulesa, G.: Profile observations of long-lived trace gases in the Arctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 767–770, 1991.
- Schneider, M., Blumenstock, T., Chipperfield, M. P., Hase, F., Kouker, W., Reddmann, T., Ruhnke, R., Cuevas, E., und Fischer, H.: Subtropical trace gas profiles determined by ground-based FTIR spectroscopy at Izana (28° N, 16° W): Five-year record, error analysis, and comparison with 3-D CTMs, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 4, 5261–5301, 2004.
- Schneider, M., Blumenstock, T., Hase, F., Hopfner, M., Cuevas, E., Redondas, A., und Sancho, J. M.: Ozone profiles and total column amounts derived at Izana, Tenerife Island, from FTIR solar absorption spectra, and its validation by an intercomparison to ECC-sonde and Brewer spectrometer measurements, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 91, 245–274, 2005.
- Schneider, M., Hase, F., und Blumenstock, T.: Water vapour profiles by ground-based FTIR spectroscopy: study for an optimised retrieval and its validation, *Atmos. Chem. Phys.*, 2006.
- Seckmeyer, G. und McKenzie, R.: Increased ultraviolet radiation in New Zealand (45°S) relative to Germany (48°N), *Nature*, 1992.
- Shannon, C. E. und Weaver, W.: *The mathematical theory of communication*, Urbana: University of Illinois Press, 1949, 1949.
- Shindell, D. T., Walter, B. P., und Faluvegi, G.: Impacts of climate change on methane emissions from wetlands, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 21 202–+, doi:10.1029/2004GL021009, 2004.
- Shindell, D. T., Faluvegi, G., Bell, N., und Schmidt, G. A.: An emissions-based view of climate forcing by methane and tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 4803–+, doi:10.1029/2004GL021900, 2005.
- Smith, H. J. P., Dube, D. J., Gardner, M. E., Clough, S. A., und Kneizys, F. X.: *FASCODE: Fast Atmospheric Signature CODE (spectral transmittance and radiance)*, 1978.

- Solomon, S., Portmann, R. W., Sanders, R. W., Daniel, J. S., Madsen, W., Bartram, B., und Dutton, E. G.: On the role of nitrogen dioxide in the absorption of solar radiation, *J. Geophys. Res.*, 104, 12 047–12 058, doi:10.1029/1999JD900035, 1999.
- Steck, T.: Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, *Appl. Opt.*, 41, 1788–1797, 2002.
- Steck, T. und v.Clarmann, T.: Constrained Profile Retrieval Applied to the Observation Mode of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, *Appl. Opt.*, 40, 3559–3571, 2001.
- Steinbrecht, W., Claude, H., Köhler, U., und Hoinka, K. P.: Correlations between tropopause height and total ozone: Implications for long-term changes, *J. Geophys. Res.*, 103, 19 183–19 192, doi:10.1029/98JD01929, 1998.
- Steinbrecht, W., Hassler, B., Claude, H., Winkler, P., und Stolarski, R. S.: Global distribution of total ozone and lower stratospheric temperature variations, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1421–1438, 2003.
- Steinbrecht, W., Claude, H., und Winkler, P.: Reply to comment by D. M. Cunnold et al. on “Enhanced upper stratospheric ozone: Sign of recovery or solar cycle effect?”, *J. Geophys. Res.*, 109, 14 306–+, doi:10.1029/2004JD004948, 2004.
- Steinbrecht, W., Claude, H., Schönenborn, F., McDermid, I. S., Leblanc, T., Godin, S., Song, T., Swart, D. P. J., Meijer, Y. J., Bodeker, G. E., Connor, B. J., Kämpfer, N., Hocke, K., Calisesi, Y., Schneider, N., de la Noë, J., Parrish, A. D., Boyd, I. S., Brühl, C., Steil, B., Giorgetta, M. A., Manzini, E., Thomason, L. W., Zawodny, J. M., McCormick, M. P., Russell, J. M., Bhartia, P. K., Stolarski, R. S., und Hollandsworth-Frith, S. M.: Long-term evolution of upper stratospheric ozone at selected stations of the Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC), *J. Geophys. Res.*, 111, 10 308–+, doi:10.1029/2005JD006454, 2006.
- Stohl, A., Huntrieser, H., Richter, A., Beirle, S., Cooper, O., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., und Wagner, T.: Air pollution taking an intercontinental express highway in a bomb, EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Abstracts from the meeting held in Nice, France, 6 - 11 April 2003, abstract #9329, S 9329–+, 2003.
- Sussmann, R. und Buchwitz, M.: Validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar CO by FTIR profile retrievals at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 557–572, 2005.
- Sussmann, R. und Schäfer, K.: Infrared spectroscopy of tropospheric trace gases: combined analysis of horizontal and vertical column abundances, *Appl. Opt.*, 36, 735–741, 1997.
- Sussmann, R., Stremme, W., Buchwitz, M., und de Beek, R.: Validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar methane by solar FTIR spectrometry at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2419–2429, 2005a.

- Sussmann, R., Stremme, W., Burrows, J. P., Richter, A., Seiler, W., und Rettinger, M.: Stratospheric and tropospheric NO₂ variability on the diurnal and annual scale: a combined retrieval from ENVISAT/SCIAMACHY and solar FTIR at the Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2657–2677, 2005b.
- Tarantola, A.: Inverse problem theory. Methods for data fitting and model parameter estimation, Amsterdam: Elsevier, 1987, 1987.
- Tikhonov, A. N.: The Regularization of Ill-Posed Problems, *Dokl. Akad. Nauk., SSR* 153, 49–52, 1963.
- UFTIR: UFTIR final Report, UFTIR Abschlußbericht.
- Uni Bremen: 'http://www.iup.physik.uni-bremen.de/sciamachy/.
- v.Clarmann, T. und Grabowski, U.: Elimination of hidden a priori information from remotely sensed profile data, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 6, 6723–6751, 2006.
- v.Clarmann, T., Grabowski, U., und Kiefer, M.: On the role of non-random errors in inverse problems in radiative transfer and other applications, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 71, 39–46, 2001.
- Vergeiner, I. und Dreiseitl, E.: Valley Winds and Slope Winds - Observations and Elementary Thoughts, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 36, 264–286, 1987.
- Vogelmann, H.: Entwicklung und Aufbau eines Hochleistungs-Wasserdampf-LIDAR-Systems auf der Zugspitze, Dissertation, Uni Augsburg; Ausgeführt am IMK-IFU Institut für atmosphärische Umweltforschung Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, 2005.
- Washenfelder, R. A., Wennberg, P. O., und Toon, G. C.: Tropospheric methane retrieved from ground-based near-IR solar absorption spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 30, A13+, 2003.
- Weatherhead, E. C., Reinsel, G. C., Tiao, G. C., Jackman, C. H., Bishop, L., Firth, S. M. H., DeLuisi, J., Keller, T., Oltmans, S. J., Fleming, E. L., Wuebbles, D. J., Kerr, J. B., Miller, A. J., Herman, J., McPeters, R., Nagatani, R. M., und Frederick, J. E.: Detecting the recovery of total column ozone, *J. Geophys. Res.*, 105, 22 201–22 210, doi: 10.1029/2000JD900063, 2000.
- Wikipedia: Methan, <http://de.wikipedia.org>.
- Worthy, D. E. J., Levin, I., Hopper, F., Ernst, M. K., und Trivett, N. B. A.: Evidence for a link between climate and northern wetland methane emissions, *J. Geophys. Res.*, 105, 4031–4038, doi:10.1029/1999JD901100, 2000.
- Young, P., Taylor, C., Tych, W., Pedrgal, D., und McKenna, P.: The CAPTAIN Toolbox. Centre for Research on Enviromental Systems and Statistics, Lancaster University, UK. Internet: www.es.lancs.ac.uk/cres/captain, 2004.

- Zahn, A., Brenninkmeijer, C. A. M., und van Velthoven, P. F. J.: Passenger aircraft project CARIBIC 1997-2002, Part I: the extratropical chemical tropopause, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 4, 1091–1117, 2004.
- Zander, R., Demoulin, P., Ehhalt, D. H., und Schmidt, U.: Secular increase of the vertical column abundance of methane derived from IR solar spectra recorded at the Jungfraujoch Station, *J. Geophys. Res.*, 1989.
- Zander, R., Ehhalt, D. H., Rinsland, C. P., Schmidt, U., Mahieu, E., Rudolph, J., Demoulin, P., Roland, G., Delbouille, L., und Sauval, A. J.: Secular trend and seasonal variability of the column abundance of N_2O above the Jungfraujoch station determined from IR solar spectra, *J. Geophys. Res.*, 1994.
- Zawodny, J. M. und McCormick, M. P.: Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II measurements of the quasi-biennial oscillations in ozone and nitrogen dioxide, *J. Geophys. Res.*, 96, 9371–9377, 1991.

Danksagung

Für die Hilfe bei dieser Arbeit möchte ich mich bei vielen bedanken, namentlich nenne ich hier nur wenige:

- Bei Professor Seiler möchte ich mich für die sehr freundliche Aufnahme an seinem Institut und die Ermöglichung dieser Arbeit sowie die Betreuung bedanken.
- Herrn Professor Hoppe danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit. Besonders gefreut hat mich sein freundliches und unkompliziertes Entgegenkommen bei der Suche nach Anschluss an die Universität Augsburg.
- Besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Ralf Sussmann bedanken, sowohl dafür, dass er mich ausgezeichnet betreut und mir geholfen hat, mich in so einem vielseitigen Gebiet zurechtzufinden, als auch für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die er für mich geschaffen hat.
- Bei Tobias Borsdorff muss ich mich für Verschiedenes bedanken. Einmal für die technische Unterstützung, ohne die die Auswertung sehr viel länger gedauert hätte und für die vielen fachlichen Diskussionen, Anregungen, Hilfen und nicht zu letzt für seine Gesellschaft im Büro.
- Namentlich möchte ich mich auch bei Alexander Rockmann und Markus Rettinger bedanken, die mich immer hilfreich unterstützt haben, und ohne deren Arbeit die meine nicht möglich gewesen wäre.